Bibloteka „Chemika Polskiego“.

Technologia Chemiczna Ogólna

podług dr. S. Schultza

„Kurzes Lehrbuch der Chemischen Technologie“.

z 189 rycinami i tablicami w tekście:

opracowana zbiorowo, wydana przez **dr. B. Miklaszewskiego.**

Cena rs. 3 kop. 25.

WARSZAWA

DRUK TOWARZYSTWA AKCYJNEGO S. ORGELBRANDA S-ÓW.

Skład główny w księgarni E. Wende i S-ka (T. Hiż i A. Turkuł).

1908.

TECHNOLOGIA CHEMICZNA OGÓLNA.



Bibloteka „Chemika Polskiego“.

Technologia Chemiczna Ogólna

podług dr. S. Schultza

„Kurzes Lehrbuch der Chemischen Technologie“.

z 189 rycinami i tablicami w tekście:

opracowana zbiorowo, wydana przez **dr. B. Miklaszewskiego.**

WARSZAWA

DRUK TOWARZYSTWA AKCYJNEGO S. ORGELBRANDA S-ÓW.

Skład główny w księgarni E. Wende i S-ka (T. Hiż i A. Turkuł).

1908.

SPIS RZECZY.

Przedmowa.

Brak zupełny podręcznika technologii chemicznej dla szkół technicznych skłonił redakcyę „Chemika Polskiego“ do podjęcia podobnego wydawnictwa. Pracę tę wziął na siebie p. K. Jabłczyński już w roku 1904 i w znacznym stopniu zorganizował. Druk rozpoczęto w tym czasie. Nie było jednak wielu rękopisów, nie były one całkowicie opracowane. Niżej podpisany objąwszy tę puściznę, rękopisy dokompletował i wydał. Poszczególne artykuły opracowane zostały przez pp.: K. Jabłbczyńskiego— woda, elektroliza; K. Łubkowskiego — paliwo; Dr. St. Bartoszewicza — nafta, Święcickiego — metalurgia, żelazo; K. Koziorowskiego — metale prócz miedzi; B. Miklaszewskiego — miedź; Lesińskiego — szkło; L. Kossakowskiego — ceramika; J. Wekszteina — zaprawy; B. Zatorskiego — wielki przemysł chemiczny; J. Dregea—tłuszcze, żywice; St. Górskiego—olejki eteryczne; Cz. Świerczewskiego — sucha destylacya; H. Majmona — preparaty; Dr. L. Nowakowskiego — cukrownictwo; C. Boczkowskiego — piwowarstwo, drożdżarstwo, etc.; T. Markowskiego — farbiastwo, drukarstwo; Dr. A. J, Goldsobla — barwniki; Przetaczyńskiego — papiernictwo.

Oddając książkę tę do użytku, chcemy zaznaczyć, że dołożyliśmy wszelkich starań, aby wybrać te tylko zwroty i terminy, ktore nie rażąc ucha odpowiadają duchowi języka, używane są zdawna w życiu praktycznem lub u dawnych autorow polskich.

Dr. B. Miklaszewski.

Przedmowa.

Druk niniejszy podręcznika technologii chemicznej dla szkół technicz- [illegible]

[illegible]

Dr. S. Miklaszewski.

Woda.

Na ziemi spotyka się ją w ilościach niewyczerpanych czy to w postaci wody deszczowej, źródlanej lub studziennej, czy też rzecznej, morskiej lub z jezior. Najczystszą jest deszczówka (jak również ze śniegu lub gradu) zwłaszcza po długotrwałych deszczach; zawiera ona jednak prócz tlenu i azotu nieco innych ciał, jak azotanu amonu, chlorku sodu, substancyi organicznych, pyłu, następnie dwutlenku siarki i kwasu siarczanego, które powstają albo bezpośrednio w powietrzu lub też pochodzą z dymów kominowych.

Woda źródlana i studzienna ma często w swym składzie duże ilości substancyi, wyługowanych z gruntu, przez który przesiąkała; znajdujemy w niej węglany kwaśne oraz siarczany wapnia i magnezu, chlorki metali alkalicznych, a w pewnych razach związki organiczne najrozmaitszego pochodzenia. Do najczystszych zalicza się woda źródlana, wypływająca z warstw gieologicznie najdawniejszych jak z gnejsu, granitu i t. p.; wtedy najmniej posiada ona związków rozpuszczonych. Łupek gliniany i piaskowiec dają wodę nieczystą; woda znów, pochodząca ze wzgórz wapiennych i dolomitowych, jest bogata w sole wapniowe i magnezowe. Wodę podobną nazwano twardą dla odróżnienia od miękiej z małą tylko ilością soli wapiennych. Twardość wody oznacza się w stopniach; odróżniamy stopnie: francuzkie, niemieckie i angielskie (1 stopień niemiecki = 1.79 stopn. francuz. = 1.28 stop. angiel.). Jeden stopień niemiecki odpowiada zawartości 10 mg. CaO lub ilości równoważnej MgO w jednym litrze wody.

Zwykle rozróżnia się stałą i czasową twardość wody; pierwszą powodują związki: $CaSO_4$, $CaCl_2$ i $MgCl_2$, drugą węglany kwaśne wapnia i magnezu, które podczas gotowania rozkładają się i osadzają się w postaci węglanów obojętnych.

Prócz substancyi stałych zwykłą częścią składową wód źródlanych i studziennych jest dwutlenek węgla, który przedostał się z atmosfery lub z gruntu (wskutek gnicia cząstek organicznych); obok dwutlenku węgla znajdujemy również tlen, którego ilość wskutek procesów utleniających jest często bardzo drobna.

Woda w strumieniach, rzekach i jeziorach obdarzona jest temi samemi, co źródlana, substancyami ubocznemi; tylko twardość ma mniejszą, wskutek rozkładu węglanów kwaśnych i zawiera częstokroć spore ilości ciał zawieszonych, gliny, szlamu i t. p. Wody odpływowe z miast lub fabryk zanieczyszczają ją jeszcze silniej.

Woda morska bogata jest w sole metali alkalicznych, posiada smak słony i do żadnego użytku nie jest zdatna.

Zależnie od celu woda odpowiadać musi rozmaitym wymaganiom.

Woda do picia powinna mieć dobry smak, wielką czystość, i pewną, dość wielką a przytem możliwie stałą temperaturę. Bezwzględnie czysta woda (destylowana) jest niezdatna do picia, nietylko ze względu na swój mdły smak ile na szkodliwość; wywołuje bowiem zaburzenia w trawieniu. Dopiero pewien procent zawartości dwutlenku węgla oraz soli czyni ją przyjemną i zdatną do picia; naturalnie zbyt wielka obecność

ilości soli lub pewnych zanieczyszczeń odejmuje jej całkowicie możność służenia za napój. Jedynie tylko woda pochodząca z miejscowości górskich lub niezamieszkałych poszczycić się może dostateczną czystością; woda źródlana w wioskach i miastach zwykle zanieczyszczona jest przez zwierzęce lub ludzkie odpadki organiczne, dostające się z miejsc ustępowych lub ze stajni, obór i t. p. przez warstwy ziemi. Zawiera ona nieraz bakterye chorobotwórcze tyfusu, cholery, i staje się rozsadnikiem epidemii. Nieodłączną jej częścią składową są zwykle azotany i azotyny (powstałe wskutek utlenienia ciał azotowych) jakoteż substancye organiczne oraz chlorki metali.

O zdatności wody do picia lub do gotowania można się przekonać z analizy chemicznej i bakteryologicznej. Szkodliwą jest ona zawsze, jeżeli stwierdzono w niej bakterye chorobotwórcze, dużą ilość substancyi organicznych ($KMnO_4$), nazbyt wielką zawartość azotanów, azotynów, soli amonowych i chlorków. Jednakże niepodobna podać ogólnych norm dobroci i przydatności wody do picia lub do gotowania; trzeba w każdym przypadku poszczególnym rozstrzygać oddzielnie a przedewszystkiem zwrócić uwagę na pochodzenie wody. Granice zawartości oddzielnych substancyi uważać się powinno tylko, jako pewne wytyczne, lecz nigdy jako normy stanowcze, decydujące we wszystkich przypadkach. Wogóle przyjęto następujące liczby (w miligramach na litr wody), uważać za wartości najwyższe: pozostałość po odparowaniu 109—500; N_2O_5—27;Cl—35.5; SO_3—80; CaO—112; MgO—40; twardość 16—18°; substancye organiczne—8 mg$KMnO_4$.

Analiza wody wiślanej wprost z rzeki i po przefiltrowaniu:

	Niefiltrowana		Niefiltrowana
Pozostałość po odparowaniu	w 100 lit. 18,80g	CaO	6,41g
Cl	1,37g	MgO	1,01g
NH_3	0	Fe_2O_3	Ślady
N_2O_3	0	Substan. organ. (jako $H_2C_2O_4$)	1,82g
N_2O_5	Ślady	Zawiesiny	5,00g
SO_3	Ślady	Twardość całkowita	7,80°
CO_2 (na wpół wolny)	3,30g	Twardość przemijająca	4,20°
CO_2 (całkowity)	9,00g		

Zaopatrywanie miast w dobrą wodę, odpowiadającą wszystkim wymaganiom, jest zadaniem niełatwem. Tylko niektóre miasta są w szczęśliwem położeniu, że mogą korzystać wprost ze źródeł; większość jest zmuszona korzystać z wód gruntowych, rzecznych lub z jezior. Przed wpuszczeniem do rur wodociągowych wodę podobną trzeba oczyścić od zawiesin i bakteryi; w tym celu przepuszcza się ją przez filtry z piasku i żwiru. Są to baseny, wyżłobione w ziemi na głębokość jakich 2 metrów; na spodzie mieści się najpierw warstwa żwiru grubego (30 cm.), na nią idzie żwir cieńszy (30 cm.) i wreszcie od wierzchu przysypuje się piaskiem (60 cm.). Dla osłonięcia filtrów od mrozów przykrywa się je dachem murowanym. Woda przechodzi przez filtr z szybkością 30—100 milimetrów

na godzinę; w trakcie tego zatrzymane zostają wszystkie zawiesiny i większa część bakteryi, zwłaszcza gdy powierzchnia filtru zdołała się pokryć szlamowatą zieloną warstwą z zawartemi w niej niżej uorganizowanemi roślinami i wodorostami; jeżeli się warstwa podobna nasyci bakteryami, to zdejmuje się ją, a jednocześnie piasek i zwir wymywa w bębnach.

Filtrowanie przez zwir nigdy nie daje całkowitej pewności, że bakterye doszczętnie zostały zatrzymane, tembardziej jeżeli ulegnie zniszczeniu górna warstwa szlamowata przez co odrazu olbrzymie ilości bakteryi przedostają sie przez filtr. Obecnie starają się przeszkodzić podobnemu niebezpieczeństwu przez sterylizowanie wody ozonem[1]). W wieży od góry spada w postaci deszczu woda, gdy od dołu wtłacza się powietrze ozonizowane; ozon rozpuszcza się w wodzie i niszczy bakterye chorobotwórcze oraz gnilne za wyjątkiem kilku bardzo opornych lecz nieszkodliwych; prócz tego ozon utlenia substancye organiczne, siarkowodór, amoniak i t. p.; wskutek usunięcia tych ciał i utworzenia dwutlenku węgla smak wody polepsza się. Sterylizacyę wody ozonem wprowadzono już w kilku miejscowościach, a między innemi w Lille we Francyi, w Wiesbadenie i Paderbornie w Niemczech.

Jeżeli w wodzie zawarte są duże ilości związków żelaza (w postaci kwaśnego węglanu żelazawego), to można je usunąć, przepuszczając przez wodę silny strumień powietrza. Urządzenie jest proste. Woda ścieka kroplami z jednego koryta drewnianego o brzegach ząbkowanych na drugie i, stykając się z tlenem powietrza, osadza żelazo w postaci wodzianu żelazowego.

Często dla oczyszczenia wody studziennej od bakteryj spotyka się po domach filtry z węgla drzewnego lub kostnego, z gliny palonej (filtry Chamberlanda) i azbestu; czynne są one jednak przez pewien tylko czas, poczem raczej przynoszą szkodę niż korzyść. Sterylizacyę niewielkich ilości wody osiąga się najlepiej przez jej zagotowanie. Jedynie destylując wodę, dopiąć można jej kompletnego oczyszczenia.

Woda do kotłów powinna być możliwie wolna od soli a w szczególności od węglanów kwaśnych wapnia i magnezu oraz od gipsu. Podczas gotowania pierwsze rozkładają się i osadzają $CaCO_3$ i węglan zasadowy magnezu w postaci szlamu; jednocześnie gips w miarę parowania wody osiada warstwami zbitemi, które wcielają w siebie szlam. Tworzy się kamień kotłowy; jest on zawsze niebezpieczny dla kotła, zmniejsza przepływ ciepła od rozpalonych ścian kotła do wody, przez co nieraz blacha kotłowa rozpala się do czerwoności. Niechaj odpadnie kawałek kamienia kotłowego a wtedy wskutek zetknięcia się rozpalonej blachy z wodą nastąpi gwałtowne wydzielenie się pary, co pociągnąć może wybuch kotła. Kamień kotłowy trzeba od czasu do czasu usuwać (przez odłupywanie meslem). Ponieważ w tej operacyi ulegają często uszkodzeniu scianki kotła, przeto racyonalniej jest oczyszczać wodę od soli, powodujących kamień, zanim się ona dostanie do kotła. Trzy są najczęstsze w użyciu środki chemiczne: wapno, soda i wodzian sodu. Z nich wodzian wapnia strąca węglany kwaśne w postaci węglanów obojętnych: $CaH_2(CO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O$. Gipsu nie strąca wapno, lecz soda: $CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$. Gdyby w wodzie zawarte były jednocześnie węglany

[1]) Ozon powstaje z powietrza lub tlenu czystego pod wpływem ciemnych czyli cichych wyładowań prądu elektrycznego o silnem (8000 wolt) napięciu. Koń parowy w godzinę daje 16 g. ozonu.

kwaśne i gips w stosunkach równoważnych, to najlepiej jest stosować wodzian sodu, który strącając węglany kwaśne, zamienia się na sodę, a ta znów rozkłada gips:

$$CaH_2(CO_3)_2 + CaSO_4 + NaOH = 2CaCO_3 + Na_2SO_4.$$

Rodzaj i ilość odczynnika oznacza się zapomocą analizy chemicznej. Najlepiej uskutecznić osadzanie na gorąco; coprawda nie jest ono nigdy całkowite, węglan bowiem wapnia w maleńkiej ilości rozpuszczalny jest w wodzie. Nadmiaru odczynnika trzeba unikać, gdyż powodować on może nagryzanie blachy kotłowej.

Prócz soli wapnia i magnezu szkodliwy również wpływ wywierają na blachę: azotany, sole amonowe a zwłaszcza kwasy.

W wielu gałęziach przemysłu od czystości wody zależy powodzenie fabrykacyi. Do wyrobu krochmalu woda musi być wolną od zawiesin, jak np. $Fe(OH)_3$ i t. p.; nie powinna również zawierać czynników, wywołujących fermentacyę; dalej wolną być musi od azotynów i substancyj organicznych.

W fabrykacyi cukru nazbyt wielka ilość w wodzie siarczanów lub węglanów przeszkadza krystalizacyi cukru; w gorzelnictwie i piwowarstwie wszystkie czynniki, powodujące fermentacyę, są nad wyraz szkodliwe; w garbarstwie niszczą one skórę. Woda znów do farbiarni powinna być wolną od soli wapniowców i żelaza oraz od kwasów; od nich albo farby zmieniają swój kolor lub nie osiąga się jednostajnego wyfarbowania.

Wody odpływowe. Z wielkiemi trudnościami w wielu gałęziach przemysłu związane jest usuwanie lub tylko oczyszczanie wód odpływowych. Najczęściej zawierają one w stanie rozpuszczonym wielkie ilości substancyj szkodliwych, które przedostawszy się do strumieni i rzek nietylko zabijają wszelkie w nich życie organiczne, lecz częstokroć zapowietrzają i zarażają okolicę. W szczególności dzieje się to z odpływami miejskiemi. Odpowiednie prawa starają się zmniejszyć niebezpieczeństwo, mogące wyniknąć z ciągłego zanieczyszczania rzek, lecz znów trudności z oczyszczaniem wód odpływowych są nieraz nie do pokonania.

W odpływach miejskich znajdujemy substancye zarówno nieorganiczne jak i organiczne. W ogólności ciała nieorganiczne, o ile nie są wyraźnemi truciznami, wzniecają mniejszą obawę; najczęściej łatwiej jest je usunąć środkami chemicznemi lub tak zmienić, że już żadnego wpływu szkodliwego wywierać nie będą w stanie. Nieszkodliwemi są np. ługi z chlorkiem potasowym wypływające z fabryk sody amoniakalnej, ługi pokrystaliczne z salin i t. p.; po dostatecznie silnem rozcieńczeniu mogą one wprost być wpuszczane do rzek. Odpływy alkaliczne lub kwaśne powinno się przed ich wypuszczeniem zobojętniać; a sole metali ciężkich, zawarte w wodach, usuwać zapomocą wapna, które strąca wodziany metali, oddzielane następnie przez filtrowanie lub odstanie. Ciała zawieszone muszą wpierw osiąść zanim wodę wypuści się do koryta rzeki.

Zanieczyszczenia organiczne, powodujące proces gnicia lub fermentacyi, jak np. odpadki z fabryk mączki, cukru, z garbarni, rzeźni, z fabryk kleju i t. p. bardzo bywają niebezpieczne, o ile nie są w nadzwyczaj silnem rozcieńczeniu wpuszczane do szybko bieżącej wody lub o ile nie są usuwane sposobami chemicznemi. Niezawsze jednak te ostatnie potrafią dopiąć celu; często usuwają tylko ciała zawieszone, nie zmieniając w niczem rozpuszczonych. Substancyą chemiczną, w tym celu stosowaną, jest

najczęściej wapno obok siarczanu żelaza, siarczanu glinu i t. p.; tworzą się z nich osady kłaczkowate, które porywają zawiesiny i wraz z niemi osadzają się na dnie. Ciała organiczne w roztworze usuwa w znacznej mierze tak zwana metoda zraszania pól. W tym celu wody odpływowe puszcza się na łąki lub pola i pozostawia póki powietrze nie utleni zanieczyszczenia. System podobny tam jedynie można zastosować, gdzie rozporządza się dostatecznym obszarem ziemi uprawnej; ma on przytem ogromną przewagę nad innemi sposobami, że korzysta z wartości nawozowej ciał organicznych, zawartych w wodzie ściekowej. Podobnie łatwo odbywa się proces utleniania w szybko płynących wodach; jest to tak zwane samooczyszczanie wód.

Wytwarzanie ciepła i materyały opałowe.

Wytwarzanie ciepła. Najważniejszym rodzajem energii, stosowanym w procesach technicznych, jest **ciepło.** Ciepło wytwarza się zwykle przez spalanie *materyałów opałowych.* W czasach nowszych technika posiłkuje się na wielką skalę również energią *elektryczną,* szczególniej wtedy, gdy chodzi o wywołanie bardzo wysokiej temperatury, której z pomocą zwykłych materyałów opałowych osiągnąć nie można.

Materyały opałowe dzielą się zależnie od stanu skupienia na stałe, ciekłe i gazowe lub też według pochodzenia na naturalne i wytwarzane sztucznie. Do *naturalnych* należą: drzewo, torf, węgiel brunatny, węgiel kamienny, jak również węglowodory ciekłe i gazowe w stanie już gotowym w ziemi, jak np. olej skalny i t. p. Z materyałów opałowych *sztucznych* większe posiadają znaczenie: węgiel drzewny, węgiel torfowy, koks, a szczególnie gazowe materyały opałowe, otrzymane z węgla, jako to: gaz generatorowy, wodny, wylotowy t. j. gaz wychodzący z pieców hutniczych i t. p.

Materyały opałowe jako środki, wytwarzające ciepło, oceniać można z dwóch punktów widzenia: albo według bezwzględnej ilości wydzielanego podczas ich spalania ciepła lub też zależnie od wysokości osiąganej za ich użyciem temperatury. Stosownie do tego mówimy o bezwzględnej wartości opałowej albo o wartości opałowej pyrometrycznej danego materyału.

Bezwzględna wartość opałowa lub krócej wartość opałowa, albo ciepłodajność. Do mierzenia bezwzględnej wartości opałowej za jednostkę używa się kilogramociepłostki t. j. tej ilości ciepła, która podnosi temperaturę 1 kg. wody od 0^0 do 1^0. Bezwzględną wartością opałową nazywamy ilość kilogramociepłostek, otrzymaną przez spalenie 1 kg. materyału opałowego.

Oznaczenie wartości opałowej czyli ciepłodajności paliwa w tych przypadkach, gdy chodzi o ścisłość, uskutecznia się drogą doświadczalną, w kalorymetrze. Liczby, do pewnego jednak tylko stopnia zadawalające, osiąga się z obliczenia na podstawie analizy elementarnej danego materyału i wzorów Dulonga, Ferriniego, albo Schwackhöfera lub też innych badaczów.

Przez spalanie materyałów opałowych bezpośrednio pod kotłem parowym wartości, o którą idzie, ściśle niepodobna oznaczyć, ćhoćby ze względu na straty ciepła, spowodowane przez promieniowanie i przewodnictwo paleniska a dalej przez obmurowania kotłowe, straty te bowiem bezpośrednio nie dają się oznaczyć i wprowadzić do rachunku.

Do oznaczenia wartości opałowej przez bezpośrednie spalanie służy kalorymetr; różne są systemy kalorymetrów, jako to: Berthelota, Mahlera, Hempla, Kroeckera i innych. Przez użycie tlenu pod wysokiem ciśnieniem osiąga się zupełne spalenie sprasowanej i przeznaczonej do zbadania próbki paliwa. Spalanie ma miejsce w t. zw. bombie, (stalowej, wewnątrz pokrytej emalją i dającej się szczelnie zamykać) przez wzniecanie ognia

za pomocą prądu elektrycznego, w ten mianowicie sposób, że prądem elektrycznym rozżarza i następnie spala się bardzo cienki drucik żelazny, wskutek czego zapala się substancya, przeznaczona do analizy. Wytworzone ciepło udziela się zawartości wodnej kalorymetru. Z podniesienia się temperatury i z *wartości wodnej* całego aparatu daje się wyliczyć ciepło, wytworzone przez spalenie próbki, skąd oblicza się wartość opałową danego materyału. Do oznaczenia wartości opałowej gazów służy kalorymetr wodny Junkersa.

Obliczenie wartości opałowej bezwzględnej na podstawie analizy elementarnej danego materyału podług wzoru Dulonga byłoby tylko wtedy ścisłem, gdyby materyał opałowy przedstawiał mieszaninę mechaniczną pierwiastków lub dobrze znanych związków, jak to w większości przypadków mamy w gazach opałowych. Dla materyałów stałych, jak: drzewo, węgiel, koks, można tylko w przybliżeniu oznaczyć ich wartość opałową, na zasadzie analizy elementarnej, zawarte w nich bowiem pierwiastki: węgiel i wodór znajdują się nie w postaci pierwiastków, lecz związków chemicznych, których rozkład wymaga pewnej ilości ciepła. Dla węgla i koksu ilości ciepła, otrzymane z obliczenia i bezpośrednio znalezione, dość dobrze się zgadzają, zaś dla drzewa i torfu różnią się znacznie między sobą.

Zazwyczaj głównemi częściami składowemi materyałów opałowych, wydzielającemi podczas spalania ciepło, są C i H, a niekiedy i S. Ilości ciepła, otrzymane przez bezpośrednie spalenie 1 kg. wymienionych pierwiastków, są następujące:

węgiel C w postaci chemicznie czystego węgla drzewnego daje 8140 ciepłostek (według Berthelota i Buntego)
wodór H spalany na wodę ciekłą daje 34200 c.
wodór H spalany na parę wodną daje 28800 c.
siarka S podczas spalenia na SO_2 wydziela 2220 c.

A zatem, gdyby dany materyał opałowy zawierał $C^0/_0$ węgla, $H^0/_0$ wodoru i $S^0/_0$ siarki, to wartość opałowa bezwględna, W, jednego jego kg. wynosiłaby, z uwzględnieniem spalenia się wodoru na parę wodną, według Dulonga:

$$W = \frac{8140C + 28800H + 2220S}{100} \text{ ciepł.} \qquad 1)$$

Węgiel kamienny, do którego najczęściej wyliczenie to stosuje się, zawiera jednak jeszcze tlen i wodę hygroskopijną. Jego wartość opałowa jest zatem mniejsza, gdyż woda musi wyparować, a tlen znów obniża ciepło spalenia związanego z nim pierwiastku. Ten stan rzeczy zmienić można przez odpowiednie poprawki. Dla wody hygroskopijnej jest ona łatwą do wyliczenia, jeżeli znamy ilość wody i ciepło jej parowania. Dla tlenu poprawka taka jest mniej pewną, niewiadomo bowiem w jakiem znajduje się on połączeniu. Przyjmuje się wogóle, że cała ilość tlenu O, zawartego w materyale opałowym, jest już związana z wodorem na wodę; pozostała więc tylko część wodoru: $(H - {}^1/_8\,O)$ może podczas palenia wydzielać ciepło, wobec czego zmieniony wzór Dulonga będzie następujący:

$$W = \frac{8140C + 28800\,(H - {}^1/_8O) + 2220S - 600H_2O}{100} \text{ ciepł.} \qquad 2)$$

Niepewną liczbę w tym wzorze jest ilość ciepła, wydzielanego przez spalenie S, ponieważ ta spalać się może nietylko na SO_2, lecz także częściowo na SO_3.

Wartość opałową czy to otrzymaną przez spalenie w kalorymetrze, czy też obliczoną z analizy elementarnej przelicza się zarówno na substancyę bezwodną, jak i na substancyę z zawartością wody, w chwili jej analizowania lub po kilkodniowem leżeniu na powietrzu, albo z uwzględnieniem takiej ilości wody, jaką zazwyczaj w praktyce spotykamy. O ile z punktu teoretycznego sposób obliczeń na substancyę bezwodną jest racyonalny, o tyle ze względów praktycznych mniej jest odpowiedni.

Ciepłodajność materyałów opałowych gazowych oblicza się z ilości ciepła, wytworzonego przez spalanie pojedyńczych części składowych, zawartych w mieszaninie gazów. Zależnie od tego, czy za podstawę będzie wzięta objętość czy waga gazu, otrzyma się następujące wartości opałowe:

1 m^3	wodoru, spalając się na	1 m^3 pary wodnej o 0^0	wydziela	2580	ciepł.
1 „	tlenku węgla „	„ „ 1 m^3 dwutlenku węgla	„	3007	„
1 „	metanu „	„ „ 1 m^3 CO_2 i 2 m^3 H_2O	„	8572	„
1 „	etylenu „	„ „ 2 m^3 CO_2 i 2 m^3 H_2O	„	14000	„
1 kg.	tlenku węgla spalając się na	CO_2	wydziela	2440	„
1 kg.	metanu „	„ „ CO_2 i ciekłą H_2O	„	13340	„
1 kg.	etylenu „	„ „ CO_2 „ H_2O	„	12070	„

A zatem 1 m^3 gazu, w którego skład w stosunku procentowym na objętość wchodzą: a % objętości H, b % objętości CO, c % objętości metanu i d % objętości etylenu, wykaże wartość opałową:

$$W = \frac{2580a + 3007b + 8572c + 14000d}{100} \text{ ciepł.} \qquad 3)$$

Pyrometryczną wartością opałową czyli **siłą opałową** danego paliwa jest temperatura, dająca się osiągnąć podczas jego spalania. Znajomość siły opałowej materyałów ma szczególne znaczenie w tych przypadkach, kiedy potrzebne są bardzo wysokie temperatury, jak do topienia i spajania metalów, do wypalania porcelany i t. p.

Wartość opałowa pyrometryczna może być obliczoną na podstawie następujących rozumowań:

Jeżeli do 1 kg. wody doprowadzimy 1 ciepłostkę, to temperatura wody podwyższy się o 1^0 C., zatem p kilogramów wody ogrzane zostaną przez W ciepłostek do $t = \frac{W}{p}$ stopni.

Podwyższenie temperatury jakiegokolwiek innego materyału wskutek doprowadzenia pewnej oznaczonej ilości ciepłostek da się obliczyć w tenże sam sposób, jeżeli tylko uwzględni się kalorymetryczną czyli wodną wartość danego ciała. Wartość wodna, jak wiadomo, jest iloczynem z wagi (P) ciała przez jego ciepło właściwe (S); zatem temperatura równać się będzie: $t = \frac{W}{P\,S}$ stopni:

Jeżeli materyał opałowy spalany jest w warunkach idealnych, to powstają tylko produkty gazowe, które zabierają całkowitą ilość ciepła spa-

lania i ogrzewają się do pewnej temperatury. Jeżeli wagi oddzielnych produktów spalania oznaczymy przez P_1, P_2....., a ich ciepła właściwe przez S_1, S_2... to temperatura wyniesie:

$$t = \frac{W}{P_1 . S_1 + P_2 . S_2 + ...} \text{ stopni.}$$

Ponieważ zazwyczaj materyały spalają się w powietrzu, przeto do produktów spalania, musi być także zaliczony i azot.

Do wyliczania pyrometrycznej wartości opałowej czyli siły opałowej przedewszystkiem więc znać trzeba ciepliki właściwe wymienionych tu gazów. Niestety ich ciepliki właściwe zmieniają się znacznie wraz z podwyższeniem temperatury; dla wyższych temperatur nie zostały one jeszcze dokładnie oznaczone, wobec czego ściśle wyliczenie siły opałowej jest niemożliwe. Ponieważ jednak wartości tej używa się tylko do porównania różnych materyałów opałowych, przeto zazwyczaj posiłkujemy się ciepłem właściwem gazów, oznaczonem w granicach temperatury od 0—200° C, i podanem w następującem zestawieniu:

	Pod stałem ciśnieniem.	*W stałej objętości.*	
tlen O	0,218	0,154	
azot N	0,244	0,173	
powietrze	0,238	0,169	
tlenek węgla CO	0,243	0,174	
dwutlenek węgla CO_2	0,217	0,170	są większe znacznie
para wodna	0,480	0,375	w wyższej temperaturze.

Jeżeli, naprzykład, mamy oznaczyć temperaturę, wytwarzającą się podczas spalenia 1 kg. węgla w teoretycznie potrzebnej ilości powietrza pod stałem ciśnieniem atmosferycznem, to obliczamy ją podług wzoru:

$$t = \frac{8140}{CO_2 . S_1 + N . S_2}$$

Otóż waga utworzonego CO_2 wyniesie: $\frac{44}{12} = 3.667$ kg., do czego potrzeba tlenu: $\frac{32}{12} = 2.667$ kg., któremu towarzyszy: $\frac{77}{23} \cdot 2,667 = 8,928$ kg. azotu; zatem najwyższa temperatura, jaką osiągnąć można, będzie równą: $t = \frac{8140}{3,667 . 0,217 + 8,928 . 0,244} = 2740^0$.

Tak wysokiej temperatury w rzeczywistości nigdy się nie osiąga, już z tego powodu, że ciepło właściwe CO_2 w wyższej temperaturze jest daleko większe, niż to przyjęto we wzorze, a następnie że do zupełnego spalenia potrzeba pewnego nadmiaru powietrza, które również musi być ogrzane.

Oprócz tego podczas spalenia ponosi się straty ciepła przez promieniowanie i przewodnictwo. Ostatecznie jednak osiągnięciu wysokiej temperatury kładzie tamę wszczynająca się dysocyacya utworzonych gazów i tak np. dwutlenek węgla już w temperaturze 1500° rozłożony jest w ilości 0,8% na CO i tlen; w 2000° ilość ta wzrasta do 4%; para wodna w nieco wyższej temperaturze podlega także rozkładowi.

Przykłady te pouczają, jak postępować trzeba podczas spalania, aby otrzymywać możliwie wysoką temperaturę. Najlepszy skutek osiąga się, stosując tlen zamiast powietrza; unika się wtedy zbytecznego azotu i spalenie zupełne ma miejsce już z teoretyczną ilością potrzebnego tlenu.[1]) Dalej do spalania w powietrzu powinno się go użyć w możliwie małym nadmiarze; dodatnio wpływa silne wdmuchiwanie powietrza do paleniska, przez co spalenie odbywa się znacznie szybciej i straty ciepła są wtedy mniejsze. Materyały gazowe dać mogą bardzo wysokie temperatury—jeżeli się je uprzednio ogrzeje lub też doprowadzać będzie ogrzane już powietrze.

Naturalnie ważną jest rzeczą użycie materyałów dobrze wysuszonych, do odparowania bowiem wody i ogrzania powstałej pary traci się znaczne ilości ciepła.

Pyrometry. Do mierzenia wysokich temperatur służą pyrometry. Odróżniamy pyrometr powietrzny; dalej elektryczny, Siemensa polegający na zmianie oporu elektrycznego w drucie platynowym wskutek ogrzania; pyrometr Le Chatelier (termoelement z platyny i platynorodu; siła jego elektromotoryczna zwiększa się wraz z podwyższeniem temperatury) i wreszcie pyrometr optyczny. Oprócz tego odpowiednimi są pyrometr cieplikowy Siemensa oraz Fischera. Następnie zaś pyrometr rtęciowy do 500°, pyrometr metalowy (stopy o pewnych punktach topliwości) i stożki Segera (p. ceramika).

1. Materyały opałowe naturalne.

Drzewo składa się głównie z włókna drzewnego czyli błonnika, zwanego także celulozą i ligniny, która drzewu nadaje twardość. Oprócz tych części składowych w drzewie, wysuszonem na powietrzu, znajdujemy jeszcze 20 do 30% wody hygroskopijnej. Drzewa dzielimy na twarde i miękkie; do pierwszych gatunków zaliczamy dąb, buk, klon i brzozę, do drugich drzewa iglaste. Ciężary właściwe różnych rodzajów drzewa w stanie na powietrzu wysuszonem są następujące: buk=0,77, dąb=0,71, jesion=0,67, brzoza=0,55, sosna=0,55, jodła=0,48, lipa=0,44. Jeżeli drzewo zostanie w zupełności pozbawione powietrza, to jego ciężar właściwy, zależnie od gatunku wyniesie od 1,48 do 1,53. Skład chemiczny drzewa, w stanie zupełnie suchym, jest dla wszystkich rodzajów drzewa prawie jednakowy. W 100 częściach, na wagę znajduje się: C=40—50%, H=6—6,3%, O=43—45%, popiołu 0,3—1%. Ze względu na znaczną zawartość tlenu w substancyi drzewnej wartość opałowa drzewa jest stosunkowo nieznaczną i zależnie od ilości obecnej w niem wody hygroskopijnej (30 do 20%), wahać się będzie od 2675 do 3100 ciepłostek. Punkt zapalności drzewa jest dosyć niski i wynosi 300°; zapalone spala się długim płomieniem, wskutek wydzielania się znacznych ilości gazów palnych. Drzewo zazwyczaj spalane bywa jako takie, do niektórych celów zostaje zwęglane.

Torf powstał i wytwarza się bez przerwy wskutek rozkładu obumarłych roślin błotnych pod działaniem bakteryi, wody i wilgotnego powietrza, przyczem tlen zawarty w szczątkach roślin uchodzi w postaci CO_2; jednocześnie wydziela się także CH_4; powstałe masy organiczne, w miarę

[1]) Tlen, albo powietrze bogate w tlen, łatwo otrymać można z ciekłego powietrza.

postępowania procesu torfienia, stopniowo wzbogacają się w węgiel. Głębsze zatem pokłady torfowiska zawierać będą torf bogatszy w C a uboższy w O i H. Niewszystkie jednak obumarłe rośliny ulegają podobnym procesom rozkładu, niejednokrotnie na głębokości kilku metrów, pod warstwami przegniłego torfu, napotyka się lekkie gatunki torfów, w których dokładnie można określić roślinność, z której się utworzyły. Odporność tę względem procesów gnicia rośliny zawdzięczają większej zawartości żywicy, wosku, kwasów organicznych, krzemionki i t. p.

Torfowiska niejednokrotnie zajmują bardzo znaczne przestrzenie, przeważnie w krajach z klimatem umiarkowanym i wilgotnym. Spotykamy je w Holandyi, Irlandyi, Szkocyi, Danii, Szwecyi, Rossyi, Niemczech, Austryi. W Królestwie Polskiem posiadamy je w bardzo wielu miejscowościach, przeważnie jednak nieodznaczają się wysoką wartością.

Zależnie od rodzaju roślin, z których torfowiska utworzyły się i warunków, w jakich powstawały, rozróżniamy torfowiska wyżynne, nizinne i przejściowe.

Torfowiska w y ż y n n e, utworzyły się z roślin, wymagających nieznacznych zaledwie ilości związków mineralnych, w szczególności wapna. Powstały one na glebach bardzo ubogich, z warstwą gruntu nieprzepuszczalną, w obecności wód utworzonych przeważnie z opadów atmosferycznych. Roślinność tego rodzaju torfowisk stanowią głównie różne gatunki mchów torfowców (Sphagnum), następnie wełnianka (Eriophorum), czernica (Vaccinium) i t. p. Torf z torfowisk wyżynnych należy do najlepszych gatunków torfów, tak ze względu na swe chemiczne jak i fizyczne właściwości. W pokładzie rozróżniamy zazwyczaj 2 gatunki torfów. Torf, mało przegniły z warstw górnych, odznacza się lekkością z powodu swej porowatości, posiada wysoką zdolność pochłaniania płynów i gazów. Służy do wyrobu sciółki i proszku torfowego. Produkty te, mają szerokie zastosowanie nietylko w gospodarstwach rolnych dla zastąpienia słomy i przygotowania nawozów; lecz także w przemyśle wskutek swych własności przeciwgnilnych do asenizacyi miast, jako materyał opakunkowy do przesyłania produktów, łatwo się psujących. Gatunek tego torfu należy do bardzo złych przewodników ciepła, tłumi głos, wobec czego zdobywa coraz nowsze zastosowanie w budownictwie do celów izolacyi. Torf z torfowisk wyżynnych, pochodzący z warstw głębszych należycie przegniłych, odznacza się nieznaczną zawartością popiołu: od $1^1/_2$ do $3^1/_2$ %, nieobecnością siarki i odpowiednio przygotowany stanowi bardzo dobry materyał opałowy. Wartość jego opałowa, przyjmując zawartość wilgoci=20%, wynosi od 3500 do 3800 ciepłostek, a skład jego wyraża się (w liczbach zaokrąglonych):

$$C = 60;\ H = 6;\ O = 32,\ N = 2\%.$$

Torfowiska n i z i n n e czyli łąkowe, niemal wyłącznie w naszym kraju napotykane, utworzyły się na nizinach, położonych w blizkości rzek i strumieni; powstały one z roślin, wymagających dla swej egzystencyi znaczniejszych ilości związków mineralnych pożywczych a w szczególności wapna. Do roślin charakteryzujących torfowiska nizinne należą: mchy rokiety (Hypnum), trawy z rodziny ciborowatych (Cyperaceæ), rozliczne odmiany turzycy (Cerex), sitowie wodne (Scirpus lacustris), trzcina pospolita (Phragmites communis) i t. p. Do powyższej roślinności dołącza się roślinność trawiasta, drzewna i krzewy, jako to: olcha, brzoza, kalina i t. p. Ponieważ większość torfowisk nizinnych jest wystawioną na zalewy wód rzecznych

lub spływających z przyległych pól, a tem samem na osadzenie się zawieszonych w nich związków mineralnych, przeto ilość popiołu w torfie niejednokrotnie może być tak znaczną, że torf, jako materyał opałowy, traci swoje znaczenie. Lepsze gatunki torfów opałowych zawierają zazwyczaj popiołu od 5 do 12%. Torfy z zawartością popiołu powyżej 20% nienadają się na opał. Wartość opałowa torfów z torfowisk nizinnych ze średnią zawartością około 25% wody hygroskopijnej wahać się będzie zależnie od ilości popiołu od 2800 do 3200 ciepłostek; 1 kilogram torfu podobnego, odparować teoretycznie może od 4,4 do 5,02 kg. wody o temperaturze 0° C.

W zależności, od rodzaju roślin, z jakich torfowiska się utworzyły, rozróżniamy torfowiska trzcinowe, łąkowe, mchowe leśne i t. p. Torf torfowisk nizinnych dzielimy, podobnie jak torf torfowisk wyżynnych, na torfy lekkie, mało przegniłe o wyglądzie filcu, utworzone przeważnie z mchów rokietów (Hypnum), oraz z niektórych rodzajów turzyc (Cerex) i na torfy ciężkie, w których roślinność uległa większemu lub zupełnemu storfieniu; pomiędzy temi ostatniemi rozróżniamy torf próchnicowy, szlamisty, smolisty i t. p. Większość napotykanych w Królestwie Polskiem torfów lekkich, nadaje się niemal do tych samych celów, tak w rolnictwie jak i w przemyśle, co lekkie torfy torfowisk wyżynnych, nie posiadają one jednak w takim stopniu antyseptycznych własności, jak torfy ostatnie; dlatego należy je stosować z większą ostrożnością mianowicie w przemyśle. Istniejące u nas w kraju fabryki wojłoku roślinnego: jedna w Chełmicy, należąca do Towarzystwa torfowego „Otwock“, druga w Podobłociu, pod Dęblinem, zużytkowują torf niemal wyłącznie do dezynfekcyi ustępów; w bardzo nieznacznych tylko ilościach wyrabiają z niego ściółkę; dla ceów przemysłowych te gatunki torfów mniej się nadają.

Torfy ciężkie, należycie storfiałe, o ile nie zawierają znaczniejszych ilości popiołów, zużytkowane są na opał.

Torf opałowy zależnie od sposobu wydobycia i od przerobu zwie się: 1) torfem wyrzynanym, 2) torfem deptanym, 3) torfem modelowanym lub formowanym, 4) torfem maszynowym albo prasowanym.

1) Torf wyrzynany, nazywany także rżniętym, wydobywany zazwyczaj w postaci cegieł, które bez dalszego przerabiania wprost po wyschnięciu idą na opał. W Królestwie ten rodzaj wydobywania bywa najczęściej w użyciu—jest bowiem najtańszy, najmniej skomplikowany i niewymaga większych nakładów. Na torfowiskach względnie suchych, torf wyrzyna się za pomocą szpadli, zaś na torfowiskach mokrych lub zalanych wodą, za pomocą kopaczek Brosowskiego i innych. Torf wyrzynany, przedstawia wiele niedogodności. Wobec znacznej swej objętości i kruchości jest trudny do przewozu i przechowania; przyciąga z łatwością wilgoć w zwykłych paleniskach, spala się nierówno i nie ekonomicznie. Ciężar objętościowy torfu wyrzynanego zależnie od stopnia rozkładu masy torfowej i od ilości zawartego w niej popiołu waha się w bardzo znacznych granicach, a mianowicie: od 0,3 do 0,8.

2) Torf deptany i następnie krajany w bryły w formie cegieł niema wielkiego zastosowania, gdyż własności torfu poprawiają się tylko w nieznacznym stopniu, gdy koszty wyrobu zwiększają się niepomiernie.

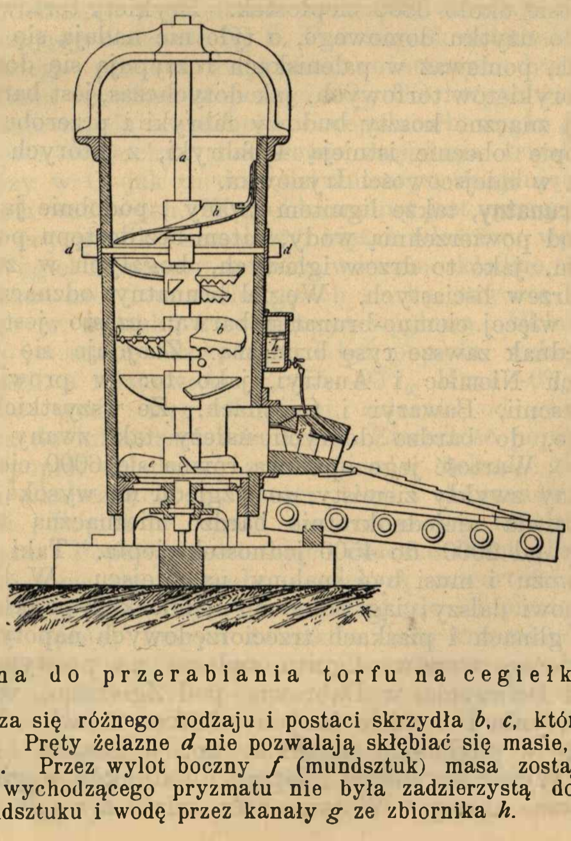
3) Torf modelowany lub formowany. Wyrób tego rodzaju opału torfowego polega na rozbiciu i rozdrobnieniu masy torfowej z większą ilością wody na gęste błoto, które zlewa się następnie w formy drewnia-

ne, ustawione na powierzchni torfowiska, lub na gruncie piasczystym; po przeschnięciu cegły wyjmuje się i suszy ostatecznie.

Materyał w ten sposób otrzymany, jeżeli był wyrobiony z masy torfowej należycie przegniłej i na odpowiedniej maszynie, po wyschnięciu staje się nadzwyczaj ścisłym, posiada bardzo wysoki ciężar właściwy i nieprzyciąga prawie wilgoci (od wierzchu). Często masę torfową przerabia się z nieznaczną ilością wody i przy pomocy przyrządów ręcznych w dołach, pozostałych po wybraniu torfu; w ten sposób przygotowaną bardzo gęstą masę torfową formuje się ręcznie w formach z drzewa, podobnie jak w wyrobie cegieł z gliny. Torf tak przygotowany nosi nazwę torfu strychowanego.

4) Torf maszynowy, niewłaściwie niekiedy nazywany torfem prasowanym. Wyrób torfu maszynowego jest u nas, równie jak torfu wyrzynanego rozpowszechniony; sposób polega na rozerwaniu włókien podczas przerabiania surowej masy torfowej, przyczem albo się wcale nie dodaje wody, albo conajwięcej drobną jej ilość; przerób uskutecznia się w maszynach różnych systemów, różniących się między sobą ustawieniem wałów z ślimakami, ustawieniem elewatorów i t. p. Przerobiona masa torfowa bywa wytłoczona z maszyny w postaci pryzmatu, którą kraje się na cegły.

Maszynę podobną przedstawia rycina I.



Ryc. 1. Maszyna do przerabiania torfu na cegiełki torfowe.

Na wale *a* umieszcza się różnego rodzaju i postaci skrzydła *b*, *c*, które miażdżą torf, wrzucany od góry, Pręty żelazne *d* nie pozwalają skłębiać się masie, Podłoga *e* złączona jest z wałem. Przez wylot boczny *f* (mundsztuk) masa zostaje wypchnięta; aby powierzchnia wychodzącego pryzmatu nie była zadzierzystą dopuszcza się do mundsztuku i wodę przez kanały *g* ze zbiornika *h*.

Torf maszynowy posiada znacznie większy ciężar objętościowy od torfu wyrzynanego, a mianowicie 0,4 do 1,0.

Wyrób brykietów torfowych. Celem zwiększenia wydajności ciepła z jednostki objętości torfu, a zarazem otrzymania paliwa w formie łatwej do przewozu, zastosowano wyrób torfu prasowanego na gorąco, czyli tak zwanych brykietów torfowych. Sposób ten tak się uskutecznią: torf wydobyty ręcznie lub kopaczką *Brosowskiego*, suszy się na powietrzu do zawartości 45—50% wody, w tym bowiem stanie torf okazał się najodpowiedniejszym do przerobu. Po przesortowaniu wrzuca się go do krótkiego t. zw. transportera, zaopatrzonego w wał, z spiralnie osadzonymi na nim ostrymi nożami. Z transportera torf wychodzi w stanie poszarpanym i rozdrobnionym; ostatecznego zmielenia dokonywa dezyntegrator. Proszek odsiewa się następnie na sitach cylindrycznych. Grubsze kawałki torfu, pozostałe na sicie, służą na opał, odsiany zaś miał musi być jeszcze wysuszony do zawartości wody od 15—17%, co uskutecznia się w suszarniach talerzowych, lub też rurowych, ogrzewanych parą powrotną od maszyny; w tym stanie ogrzanym prasuje się go na tafelki o formie owalnej i wagi około 375 gramów. Ciężar wł. brykietów torfowych, w ten sposób przygotowanych, waha się od 1,14 do 1,53.

Z powodu małej stosunkowo zawartości wody wartość opałowa brykietów będzie większą o jakie 15%, aniżeli torfu wyrzynanego lub maszynowego, wysuszonego na powietrzu i przygotowanego z tegoż samego torfu. Wartość opałowa brykietów torfowych, licząc w nich 9—10% popiołu, wyniesie około 3800 ciepłostek. Brykiety torfowe, o ile są bardzo odpowiednie do użytku domowego, o tyle nie nadają się do opalania kotłów parowych, ponieważ w paleniskach rozsypują się dość łatwo.

Wyrób brykietów torfowych, jak dotychczas, jest bardzo ograniczony ze względu na znaczne koszty budowy fabryki i przerobu torfu.

W Europie obecnie istnieją 4 fabryki, z których jedna jest pod Petersburgiem w miejscowości Irynówka.

Węgiel brunatny, także lignitem zwany , podobnie jak torf, powstał z rozkładu, pod powierzchnią wody, zatem bez dostępu powietrza różnych rodzajów roślin, jako to drzew iglastych, bogatych w związki żywiczne oraz palne i drzew liściastych. Węgiel brunatny odznacza się w ogólności mniej lub więcej ciemno-brunatną barwą; często jest on czarny jak smoła, daje jednak zawsze rysę brunatną. Znajduje się w bardzo wielu miejscowościach Niemiec i Austryi, jako to: w prowincyach nadreńskich, w Saksonii, Bawaryi i Czechach. Ze wszystkich gatunków węgla brunatnego, do bardzo dobrych należy tak zwany węgiel smolisty „Pechkohle“. Wartość jego opałowa równa się 6000 ciepł. podczas gdy węgiel brunatny zwykły ziemisty, ze względu na wysoką zawartość wody i popiołu, posiada niejednokrotnie bardzo nieznaczną wartość opałową, równającą się od 2000 do 4500 jednostek ciepła. Taki węgiel nie znosi kosztów przewozu i musi być spalony na miejscu. W Polsce formacya lignitowa stanowi dalszy ciąg północno-niemieckich podkładów węgla brunatnego. W glinach i piaskach trzeciorzędowych napotykają się często grubsze lub cieńsze warstwy lignitu, zwłasza na prawym brzegu Wisły, koło Płocka i Dobrzynia, w Dąbrowie pod Zgierzem, w okolicy Krzemieńca na Wołyniu i w wielu innych miejscowościach. Węgiel brunatny kryje się także w pokładach jurskich, np. w Łazach i Rudnikach pod Częstochową. Wyrób brykietów z lepszych gatunków węgli brunatnych jest bardzo rozpowszechniony. W tym celu miał z węgla brunatnego roz-

drabia się na proszek, suszy w odpowiednio urządzonych piecach za pomocą gazów gorących lub przegrzanej pary i ostatecznie w stanie rozgrzanym poddaje silnemu prasowaniu. Jak to widać z powyższego, dla złączenia cząstek węgla nie używa się żadnych materyałów spajających. Nie wszystkie jednak gatunki węgla brunatnego nadają się do tej fabrykacyi. Na Śląsku Górnym prowadzona jest w bardzo szerokich rozmiarach sucha destylacya węgla brunatnego. Z produktów suchej destylacyi węgla brunatnego otrzymuje się parafinę i olej solarowy. Z zewnętrznych oznak węgiel brunatny nie zawsze można odróżnić od węgla kamiennego; uskutecznia się to jednak łatwo przy pomocy niektórych reakcyi chemicznych. Węgiel brunatny po ogrzaniu w epruwetce wydziela pary kwaśne, zawierające kwas octowy; podczas gdy węgiel kamienny w tych samych warunkach wydziela najprzód kwaśne pary, następnie po silniejszem ogrzaniu gazy o silnej reakcyi zasadowej, na skutek wytwarzających się w znacznej ilości amoniaku oraz innych zasad organicznych. Dalej węgiel brunatny, ogrzany z ługiem potasowym nadaje płynowi barwę brunatną, podczas gdy węgiel kamienny nie zabarwia ługu.

Węgiel kamienny, rozpowszechniony w starszych warstwach osadowych wielu krajów, tworzy pokłady nieraz na przestrzeni wielu mil kwadratowych; grubość pokładów dochodzić może do 9-ciu i więcej metrów. Węgiel kamienny jest produktem rozkładu wielu bardzo roślin dziś nieistniejących, jak mchów, wodorostów i innych, wedle mniemania niektórych uczonych. Badania ostatnich lat, dokonane przez wielu uczonych, przypisują węglowi kamiennemu pochodzenie zwierzęce, co zdaje się potwierdza jego skład, wykazujący obecność N, S, P i innych składników. Podczas bardzo długotrwałego procesu zwęglania, substancya drzewna utraciła przeważną część tlenu i wodoru w postaci CO_2, CO i węglowodorów. Tym to procesem objaśnić się daje obecność w kopalniach węgla gazów, powodujących tak częste wybuchy. Im proces zwęglania trwał dłużej, tym węgiel jest bogatszy w C, jak to dowodzi antracyt, znajdujący się w najstarszych pokładach osadowych. Węgiel kamienny jest czarny, połyskujący; przełam ma nierówny, rzadko muszlowy; ciężar właściwy węgla waha się od 1,15 do 1,5. Węgiel kamienny zawiera w swym składzie, oprócz węgla, wodoru i tlenu także azot i w wielu razach siarkę, zawartą w pirycie lub syderycie, a także w związku z substancyą węglową. Skład chemiczny węgla kamiennego w stanie bezwodnym i bez popiołu, waha się w dosyć znacznych granicach, a mianowicie: C=75—93%, H=4—6%, O=3—19% i N0,1—2%. Ilość wody hygroskopijnej, zależnie od gatunku węgla bywa równą kilku do kilkunastu odsetkom. Zawartość popiołu może dochodzić do 15%; popiół składa się z krzemianów żelaza, glinu, wapnia, magnezu i metali alkalicznych, a oprócz tego z siarczanów, fosforanów i siarczków metali. Popiół w ogniu zachowuje się różnie, zależnie od chemicznego składu. Popioły, zawierające znaczne ilości glinki a ubogie w krzemionkę, nie topią się; popioły z większą zawartością krzemionki i nieznaczną ilością żelaza mają już dążność do stapiania się; popioły zaś, zawierające oprócz innych związków dużo krzemianów, łatwo się topią. Wartość opałowa węgli kamiennych wogólności, jest bardzo różną; przeciętnie wynosi od 6000 do 7000 ciepł. Wartość opałowa antracytu jest znacznie większa i wynosi od 7500 do 8000 ciepł. Węgle kamienne z zagłębia dąbrowskiego posiadają skład rozmaity: C=59—69%, H=3,4 do 4,4%, S=0,3—2,0%, popiołu 4,75 do 15%, wody hygroskopijnej 7 do 12%. Wartość ich opałowa wyliczona podług wzoru Dulonga leży w grani-

cach od 5340 do 6280 ciepl.; oznaczona natomiast kalorymetrycznie jest niemal stale większą, niż z wyliczenia, w przybliżeniu o 2% do 7%.

Znanych jest kilka odmian węgla kamiennego: węgiel chudy, tłusty i o długim płomieniu, zależnie od wyglądu koksu i od ilości wydzielanych gazów. Koks pozostały od zwęglania węgla chudego stanowi luźną masę o wyglądzie piasku. Zawartość wodoru i tlenu, a tem samem ilość wydzielających się gazów, jest w tego rodzaju węglach nieznaczną, wobec czego podczas spalania dają krótki płomień. Węgiel chudy jest najodpowiedniejszy do celów opałowych, najlepszym jest antracyt. Węgiel kamienny, którego koks podlega do pewnego stopnia spieczeniu i który wydziela znaczne ilości gazów (40—50%), i przez to spala się długim płomieniem, nazwany został węglem płomienistym; jest on używany do opalania kotłów parowych, pieców płomiennych i pudlingowych. Jeżeli otrzymany gaz spala się płomieniem silnie świecącym, to taki węgiel używa się także do fabrykacyi gazu świetlnego i wtedy nosi nazwę węgla gazowego; daje on koks już do pewnego stopnia spieczony i mniejszą ilość gazu, niż prawdziwe węgle płomieniste, mianowicie od 32 do 40%. Węgiel tłusty służy głównie do wyrobu koksu. Odróżniamy—węgiel tłusty o krótkim i o długim płomieniu. Pierwszy z nich jest właściwym węglem koksowym; zawiera on 18 do 26% części lotnych. Węgiel tłusty o długim płomieniu, wydziela od 26 do 32% gazów i używany jest zwykle do ognisk kowalskich.

Najobficiej w pokłady węgla kamiennego zaopatrzona jest Ameryka Półn.; następnie Anglia, Szkocya, Niemcy z zagłębiami górno i dolnośląskiemi i nadreńskiem (Cwikawy, Plauen, Saary, Ruhru, Dortmundu, Akwizgranu). We Francyi najbogatsze pokłady są koło St. Etienne, w Belgii koło Leodyum. Austrya posiada już mniejsze pola węglowe, mianowicie: koło Ostrawy na Morawach, Rossic w Czechach. Rossya południowa obfituje w bogate pokłady węgla kamiennego, w szczególności w zagłębiuranieckiem. W Królestwie Polskiem węgiel kamienny posiadamy tylko z zagłębiu dąbrowskiem, które jest częścią tak zwanego zagłębia Śląsko-Polskiego, ciągnącego się przez Śląsk austryjacki i pruski, aż do Tenczynku w Galicyi i zajmującego przestrzeń około 100 mil kwadratowych.

Produkcyę Europy i Stanów Zjednoczonych (węgla kamiennego i brunatnego) oceniono w r. 1900 na 770 milonów ton po 1000 klgr., z czego przypada na:

Stany Zjednoczone Ameryki Półn.	około	245	mil. ton
Anglię	„	229	„ „
Niemcy	„	150	„ „
Francyę	„	33,3	„ „
Belgię	„	23,5	„ „

Brykiety z węgla kamiennego. Podczas wydobywania węgla kamiennego powstaje dużo miału o bardzo małej wartości, ze względu na trudny zbyt. Miał ten w bardzo wielu zagranicznych kopalniach węgla zostaje przerabiany na brykiety. Dla spojenia miału węglowego proponowano bardzo wiele materyałów, jak np. gliny, żywicy, melasy i t. p. Ogólnie jednak, do tego celu używa się smołowca gazowego, w stanie stałym, który pomimo wysokiej ceny, jest do tej pory najodpowiedniejszym lepiszczem. Wyrób brykietów odbywa się w sposób następujący: Węgiel

w mniejszych kawałkach wraz z miałem przepuszcza się najpierw przez dezintegrator, a ztąd przez seperatory, czyli sita druciane z otworami 6%. Miał przesiany miesza się ze smołowcem, również zmielonym na dezintegratorze. Stosunek smołowca do miału węglowego, zależnym jest od gatunku smołowca i od wielkości ziarnek węgla, i wynosi zwykle od 5 do 8%. Mieszanina suszy się w i ogrzewa do mniej więcej 50°C.; ztąd przeprowadza się ją do tak zwanego malekseru, zbudowanego na wzór maszyn do przerabiania gliny i ogrzanego parą pod ciśnieniem 1 do $1^1/_2$ atmosfery. Po należytem przerobieniu i dogrzaniu do odpowiedniej temperatury masę formuje się na cegiełki w prasach systemu Conffinhalta, pod ciśnieniem 100 kg. na 1cm.^{2}. Waga 1-go brykietu wynosi około 3 kilogramów.

Naturalne materyały opałowe w stanie płynnym i gazowym. Rozpowszechnione w przyrodzie w tak znacznych ilościach, materyały opałowe płynne znane są pod nazwą: oleju skalnego, nafty, lub ropy naftowej.

Oleje skalne w stanie surowym, prawie nie są używane do opalania; zwykle poddaje się je uprzednio procesowi dystylacyi, przyczem otrzymuje się ligroinę, benzynę, naftę, oleje smarne (p. Nafta), wazelinę i parafinę. Bezwzględna wartość opałowa ropy naftowej waha się pomiędzy 9500 i 10000 ciepłostkami. W okolicach z pokładami ropy naftowej, występują także w wielkiej obfitości gazy; używa się ich na opał. Tak np. źródło gazowe pod Pittsburgiem w Pensylwanii dostarcza gazu o składzie następującym: $CO=0,35\%$, $CO_2=0,5\%$, etylenu $=0,56\%$, metanu 75—89%, etanu 4—18% i wodoru 5—13,5%. Wartość opałowa 1m^3 gazu tego równa się około 8000 jedn. ciepła.

2. Materyały opałowe sztuczne.

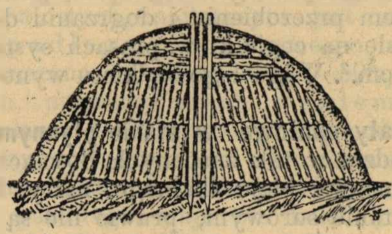
Zarówno drzewo jak i torf, posiadają niewielką wartość opałową w stosunku do swego ciężaru i do swej objętości, wobec czego, zastosowanie tych materyałów, w wielu razach kiedy wymaganą jest bardzo wysoka temperatura, musi z konieczności być ograniczone. Aby temu zaradzić, od bardzo dawna poddaje się je suchej destylacyi; a węgle: drzewny, torfowy i koks węglowy, odznaczają się bardzo wysoką wartością opałową, bezwzględną nie pyrometryczną, i spalają się bez dymu. Osiąga się więc pewne chemiczne i termiczne rezultaty, których nie można by nigdy osiągnąć po użyciu samych materyałów naturalnych: drzewa, torfu; a nawet i węgla.

Węgiel drzewny. Na większą skalę węgiel drzewny wypalają w mielerzach, piecach mielerzowych i w retortach.

Mielerze (Ryc. 2), są to duże kopce, ułożone z polan drzewnych, w pozycyi pionowej lub poziomej, dokoła 3-ch palików, w samym środku mielerza, przez co tworzy się rodzaj komina, przy pomocy którego reguluje się proces zwęglania. Tak ułożony kopiec okłada się darniną, ziemią gliniastą, miałem węglowym i t. p. Przygotowany mielerz, zapala się od środka, a dopływ powietrza, reguluje przy pomocy otworów w pokryciu w ten sposób, aby tylko nieznaczna część drzewa ulegała powol-

nemu spalaniu się i w ten sposób dostarczała ciepła do zwęglenia głównej miary drzewa. Po 8-miu dniach proces zwęglania kończy się; wtedy otwory zasypuje się szczelnie ziemią i pozostawia kopiec na 24 godzin do wystygnięcia; poczem zdejmuje się warstwę wierzchnią i rozpalony węgiel zalewa wodą. W tym sposobie smołę traci się. Aby ją uzyskać usta-

Ryc. 2.

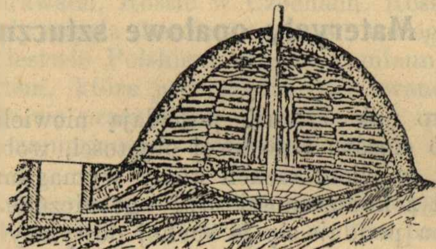


Mielerz.

wia się mielerze na podstawie murowanej; przez kanał w środku podstawy smoła ścieka do zbiornika, jak to jest widocznem na ryc. 3.

Wydajność węgla drzewnego w mielerzach dosięga 20 do 28%, co zależnem jest od szybkości wypalania; przez powolne wypalanie, otrzymuje się więcej węgla i przeciwnie.

Ryc. 3.



Mielerz.

Przez wypalanie drzewa w murowanych piecach mielerzowych lub w retortach, wydajność węgla znacznie się powiększa, przy czem otrzymuje się również produkty suchej destylacyi (p. Sucha destylacya str.). Węgiel drzewny składa się średnio z 85% C, 1—2% H, 2—4% O, 2—10% wody hygroskopijnej i 2 do 5% popiołu. Bezwzględna wartość opałowa węgla drzewnego wynosi od 6000 do 7000 ciepł. Węgiel drzewny jest twardy, porowaty, nie zawiera siarki, wobec czego stanowi bardzo cenny materyał w metalurgii. Żelazo wytopione na węglu drzewnym uważane jest za najlepsze, jak np. żelazo Szwedzkie, Styryjskie.

Węgiel torfowy. Torf bywa zwęglany: 1-o w otwartych mielerzach, takich jakie są używane do zwęglania drzewa;

2-o w zamkniętych piecach mielerzowych;

3-o w piecach przez wprowadzenie gorących produktów spalenia wprost do materyału, przeznaczonego do zwęglenia. W tym systemie zwęglania muszą być użyte oddzielne paleniska;

4-o w retortach, ogrzewanych zzewnątrz; wypalanie torfu pozwala osiągnąć względnie największą wydajność węgla i zużytkować produkty suchej destylacyi torfu: smołę i wodę smołową;

5-o zwęglanie w retortach pionowo ustawionych, zbudowanych z cegły, sposobem inż. Zieglera. W tym sposobie umożliwia się ciągłą robotę pieca i zużytkowuje dla opalania tychże retort, gazy palne, otrzymane przez suchą destylacyę torfu; również zyskuje się całkowitą ilość smoły i wody smołowej, jak w razie wypalania w zwykłych retortach.

Do wyrobu dobrego węgla torfowego konieczne jest użycie torfu, dokładnie przerobionego na maszynach, dobrze wysuszonego i z nieznaczną zawartością popiołu; przytem torf powinien być zwięzły, niekruszący się i o wysokim ciężarze właściwym.

W Niemczech, najbardziej rozpowszechniony jest sposób wypalania torfu w mielerzach; wydajność węgla zależnie od temperatury i zawartości wody waha się pomiędzy 20 a 30%. Z pieców retortowych otrzymuje się daleko większą wydajność, mianowicie: od 30 do 35%. Węgiel, wypalony we względnie wysokiej temperaturze, jest czarny, porowaty, lecz jednocześnie dźwięczny i twardy. Skład chemiczny węgla torfowego, niewiele różni się od składu węgla drzewnego, i zawiera: C od 75 do 85%, H od 2 do 4%, O od 10 do 15 i popiołu od 5 do 10%. Wartość opałowa waha się pomiędzy 6500—7000 ciepł. Węgiel torfowy nie zawiera siarki i fosforu, przeto jest również, jak węgiel drzewny, bardzo cennym materyałem w przemyśle żelaznym i stalowym, do wytapiania cyny, ołowiu i t. p. Pod nazwą węgla torfowego opałowego, rozumie się zwykle węgiel torfowy, barwy brunatnej, wypalony w znacznie niższej temperaturze niż poprzedni; wartość jego opałowa dochodzi do 6000 ciepł. Wydajność węgla podobnego jest znacznie niższa: dochodzi do 50%.

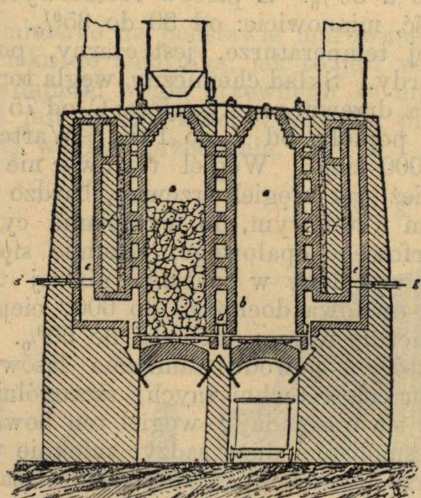
Koks. Węgiel kamienny, który z powodu zanikania lasów musiał zastąpić węgiel drzewny, do wielu celów technicznych, szczególnie metalurgicznych, w postaci pierwotnej się nie nadaje; węgiel ten bowiem wydziela podczas spalania produkty smoliste i dużo sadzy, mięknie w ogniu i tamuje przez to dopływ powietrza podczas np. wytapiania żelaza; oprócz tego zawiera niejednokrotnie wiele siarki, zanieczyszczającej wytopiony surowiec. Koks niedogodności tych prawie że nie posiada, a nadto jego wartość opałowa pyrometryczna jest znacznie wyższą.

Nie wszystkie węgle kamienne nadają się do koksowania; najlepszy koks otrzymuje się z węgla tłustego o krótkim płomieniu, ubogiego w wodór i spiekającego się. W Westfalii używają do koksowania węgli długo płomiennych. Węgle, nie obfitujące w gazy, wymagają wyższej temperatury podczas koksowania, niż węgle, wydzielające dużo gazów. Wogólności przez szybkie ogrzanie węgla do wysokiej temperatury osiąga się ściślejszy koks, aniżeli przez powolne jego ogrzanie. Węgle nie spiekające się tylko pomieszane z dobrym węglem spiekającym się, mogą być z korzyścią użyte do koksowania. Aby otrzymać koks, zawierający możliwie mało popiołu, należy węgiel kamienny odpowiednio przygotować przez kilkakrotne jego przemycie. Skład chemiczny koksu, obliczony bez zawartości popiołu, wynosi: 94—96% C, 0,5—1% H, 2—4% O, wartość opałowa 8000 ciepłostek.

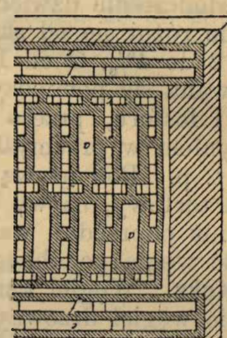
Piece do koksowania. Koksowanie węgli kamiennych rzadziej uskuteczniia się w mielerzach, stosach, lub zwykłych piecach, w których przez spalenie pewnej części węgla dostarcza się potrzebnej ilości ciepła dla skoksowania reszty. Prawie powszechnie używa się pieców zamkniętych ogrzewawych z zewnątrz za pomocą osobnych palenisk. Dawniej spalano odchodzące gazy bezpośrednio pod tymi piecami, obecnie oddziela się z nich najprzód smołę, amoniak, oraz lotne związki benzolowe, a następnie same już tylko gazy spala się pod piecami. Ponieważ ilość tych gazów jest więcej niż dostateczną do przeprowadzenia procesu koksowania, przeto nadmiar ich może być użyty do opalania kotłów parowych i t. p.

Zwykłe piece do koksowania spotkać jesze można w Anglli, Ameryce i Niemczech; są one zbudowane na wzór piekarskich i zaopatrzone otworami do wsypywania węgla i do wprowadzenia powietrza. Węgiel układa się warstwami i zapala w jednem miejscu, proces koksowania reguluje się przez otwieranie lub przymykanie kanałów powietrznych. Ilość pozostałego koksu wynosi około 50—65%.

Ryc. 4.



Ryc. 5.

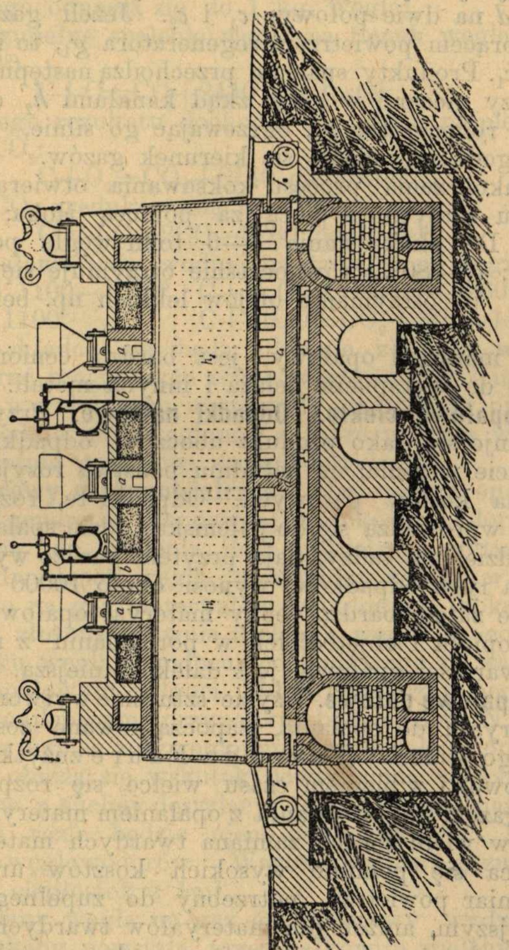


Piec do koksowania węgla i miału węglowego systemu Braci Appoltów. Szyby pojedyncze *a*, wązkie szczeliny, któremi wchodzą gazy i pary *b*, kanały ogrzewające *c*, kanały doprowadzające powietrze *d*, kanały łączące się z kominem *e*, i zasuwa do regulowania ciągu *g*.

Znacznie większą wydajność koksu otrzymuje się w zamkniętych piecach, gdyż tu do opalania służą jedynie powstające podczas destylacyi gazy; wprowadza się je do kanałów ogniowych pod trzonem pieca i w ścianach bocznych; tam ulegają spaleniu. Aby koksowanie było jednostajne, buduje się piece większe, a natomiast wydłuża się je lub podwyższa; ściany muszą być możliwie cienkie. Następnie łączy się większą liczbę pieców w baterye, celem lepszego zużytkowania ciepła. Odróżniamy piece pionowe i poziome. Do pieców pionowych należy piec Appolta ryc. 4 i 5; składa się on z 12—18 szybów, pionowo ustawionych, ograniczonych wspólnym murem. Każdy szyb ma dwa otwory: górny, przez który wsy-

pujemy węgiel kamienny i dolny, przez który koks wygarniamy. Dla ułatwienia opróżnienia pieców, ściany ku dołowi są nieco rozszerzone. Kanały ogrzewające, w których odbywa się spalanie gazów, wytworzonych podczas koksowania, oraz kanały doprowadzające powietrze, znajdują się w bocznych ścianach szybów. Robotę prowadzić trzeba w taki sposób, aby zawsze opróżniać i napełniać szyb, zawarty między dwoma in-

Ryc. 6.



Piec do koksowania systemu Hoffmana-Otta.

nymi, będącymi w stadyum najsilniejszego wydzielania się gazów, któremi odrazu opala się piec świeżo napełniony.

Z pieców poziomych szerokie zastosowanie ma piec systemu Coppéego, a w szczególności w przeróbce Hoffmanna i Otta. Ten ostatni posiada zarazem urządzenie do kondensowania smoły i amoniaku.

Przecięcie podłużne pieca koksowego systemu Hoffmanna i Otta jest wyobrażone na ryc. 6. Tutaj również mamy większą liczbę pieców, złączonych w całość i położonych równolegle obok siebie. Prze-

strzenie, służące do koksowania, mają 9 m. długości, 1,6 m. wysokości, i tylko 0,6 m. szerokości, a to w celu równego koksowania. Otwory *a* w sklepieniu służą do wrzucania węgla, *b* są to otwory do odprowadzenia gazów, chłodne i skrubberów, celem odzielenia smoły i amoniaku (p. gaz świetlny.

Resztę gazów doprowadza się do pieców, na zmianę przez rury e_1 i e_2, do których przytwierdzone są d y s z e f_1 i f_2, przeprowadzające gazy pod dno pojedyńczych pieców. Kanał pod trzonem pieca przedzielony jest ścianą *d* na dwie połowy: c_1 i c_2. Jeżeli gazy wchodzą przez e_1 i f_1 wraz z gorącem powietrzem regeneratora g_1, to ich spalenie się ma miejsce w kanale c_1. Produkty spalenia przechodzą następnie kanałami ogniowymi h_1 pomiędzy piecami w górę, zkąd kanałami h_2 dostają się do c_2, ostatecznie przez rogenerator g_2, ogrzewając go silnie, uchodzą do komina. Po upływie godziny zmienia się kierunek gazów.

Z chwilą ukończenia procesu koksowania otwiera się drzwi boczne i całą ilość koksu wypycha z pieca za pomocą tłoka; rozżarzony koks gasi się wodą. Do skoksowania 5—6 tonn węgla potrzeba 48 godzin; wydajność koksu: 75—80%; równocześnie otrzymuje się 3% smoły i 1% siarczanu amonu. (O otrzymaniu olejów lekkich np. benzolu i t. p. patrz przerób smoły.

Koks, jako materyał opałowy, jest bardzo ceniony; ogromne jego ilości zużywa się do wytapiania żelaza i innych metali.

Materyały opałowe ciekłe. Odpadki naftowe. Przy destylacyi oleju skalnego otrzymuje się, jako produkt uboczny, odpadki naftowe (masut) o wysokim punkcie wrzenia; na południu państwa rosyjskiego są one używane do opalania kotłów parowych. Odpadki te, rozpylone za pomocą strumienia pary, wprowadza się do paleniska, gdzie spalają się długim płomieniem bez wydzielania sadzy, dają przytem bardzo wysoką temperaturę. Wartość opałowa tych odpadków wynosi około 10000 jednostek ciepła; przedstawiają one zatem bardzo cenny materyał opałowy, tembardziej, że pozbawione są popiołu i objętość ich w porównaniu z mataryałami twardemi o równej wartości opałowej jest daleko mniejszą.

Materyały opałowe gazowe. Użycie sztucznie wytworzonych gazów palnych, jako materyału do opalania, zapoczątkowane zostało w pierwszej połowie przeszłego stulecia (F a v r e d u F a u r e zużytkował w roku 1837 gazy wielkopiecowe) i z biegiem czasu wielce się rozpowszechniło. Korzyści opalania gazem w porównaniu z opalaniem materyałami twardymi są tak znaczne, że w wielu razach zamiana twardych materyałów opałowych w gazowe opłaca się pomimo wysokich kosztów urządzenia. Przedewszystkiem nadmiar powietrza, potrzebny do zupełnego spalenia, może być daleko mniejszym, aniżeli dla materyałów twardych, przez to osiąga się już znaczne podwyższenie temperatury spalenia; zwiększy się ono tem bardziej, jeżeli ciepło gazów, odchodzących do komina, wyzyskamy do ogrzania nietylko gazu przed jego spaleniem się, lecz także do ogrzania potrzebnego do reakçyi powietrza. Następnie w opalaniu gazowem unika się popiołu i sadzy. Na korzyść opalania gazowego przemawia i ten jeszcze wzgląd, że nawet małowartościowe materyały opałowe dadzą się z korzyścią zużytkować przez zamianę ich w gazy palne. Dodać również trzeba, że koszt wytwarzania siły poruszającej wypada znacznie taniej przez zamianę paliwa stałego w gaz i poruszania nim motorów gazowych. Znamy kilka rodzajów gazów, używanych do celów opałowych, a mianowicie: gaz generatorowy czyli powietrzny, gaz wodny i mieszany. Gazy wylo-

towe, zbliżające się bardzo swym składem chemicznym do gazu generatorowego, nie są wytwarzane sztucznie, lecz otrzymuje się je wprost z pieców wielkich. Tak samo rzecz się ma z gazami uchodzącemi z pieców koksowych.

Do wytwarzania gazów palnych służą: wszelkie materyały opałowe naturalne, głównie węgiel kamienny, oraz sztuczne, jak koks. Procesy chemiczne, zachodzące podczas otrzymywania tychże, wyrażone są następującemi równaniami (podane przy niej ilości jednostek ciepła, wytworzonego lub pochłoniętego odnoszą się do 1 kg. węgla).

1. Przez niezupełne spalenie węgla na tlenek węgla (w temperaturze wyżej od 1000°).

$$C+O=CO+2440 \text{ ciepłostek.}$$

Do tego samego rezultatu dochodzi się, jeżeli najpierw węgiel ulegnie spaleniu na CO_2:

$$C+O_2=CO_2+8140 \text{ ciepłostek}$$

a następnie CO_2 zredukowania na CO:

$$CO_2+C=2CO-3260 \text{ ciepłostek.}$$

2. Przez działanie pary wodnej na żarzący się węgiel:

powyżej 1100—1200° $C+H_2O=CO+H_2-2360$ ciepł.

poniżej 1100° $C+2H_2O=CO_2+2H_2-1460$ ciepł.

Gazy palne składać się będą głównie z tlenku węgla i wodoru; oprócz tego zawierać mogą także różne węglowodory i inne gazy, w tym wypadku, gdy do wyrobu gazu użyte były materyały opałowe w stanie naturalnym, poprzednio nie zwęglone, a które podczas wytwarzania gazu podlegają równocześnie procesowi suchej destylacyi.

Gaz generatorowy czyli powietrzny. Materyałem opałowym napełnia się piec szybowy generator do pewnej wysokości i doprowadza się od dołu niedostateczną do spalenia ilość powietrza; wytworzony w niższych warstwach dwutlenek węgla, zamieniony zostaje w górnych na tlenek. Przez zamianę na gaz materyałów zwęglonych (koksu) otrzymuje się mieszaninę gazów, złożoną głównie z tlenku węgla i azotu, z małą zawartością dwutlenku węgla i wodoru, pochodzącego od zawartej w powietrzu i materyale opałowym wilgoci. Skład chemiczny podobnego gazu generatorowego w najlepszym przypadku będzie 64% N, 33%, CO, 1%, CO_2, 2% H. Przez użycie niezwęglonych materyałów opałowych zawartość tlenku węgla obniża się wskutek powstawania większych ilości wodoru z węglowodorów z suchej destylacyi tego rodzaju materyałów. Skład chemiczny w tym razie będzie nieco odmienny: 64% N, 24% CO, 4%, CO_2, 6% H i 2% węglowodorów. Wartość opałowa gazu generatorowego wynosi 800—1000 ciepłostek z 1m³.

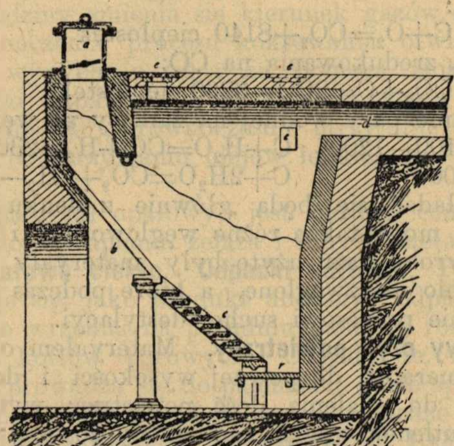
Podczas zamiany węgla na gaz generatorowy wydziela się około $^1/_8$ tej ilości ciepła, jakaby powstała przez całkowite spalenie, skutkiem tego temperatura uchodzących z generatora gazów jest wysoką, zwłaszcza gdy zamianie na gaz podlegają materyały zwęglone; chcąc ciepło to możliwie wyzyskać, powinno się przestrzeń, w której gazy ulegają spaleniu, bezpośrednio połączyć z generatorem. W wyrobie gazu z materyałów opałowych niezwęglonych, wobec zawartości w nich wody i wskutek suchej ich destylacyi, znaczną część wydzielającego się ciepła zużywa się na odparowanie i rozkład wody, oraz na zwęglenie paliwa, wskutek czego gazy wychodzą z generatora z daleko niższą temperaturą, a straty ciepła naskutek przeprowadzenia gazu przez dłuższą komunikacyę rurową do miejsca spalenia mniejszą już odgrywać będą rolę.

Często nawet niezbędnem jest ochładzanie gazów tych przed ich spaleniem, w celu usunięcia smoły i pary wodnej; mianowicie w razie stosowania regeneratorów, gdyż inaczej kanały między cegłami łatwo ulegają zatkaniu smolą i zniszczeniu.

Generatory dzielą się na jedno i więcej przestrzeniowe, zależnie od tego, czy sucha destylacya i zamiana zwęglonego paliwa na gaz mają się uskutecznić w jednej i tej samej, czy też w osobnych przestrzeniach. Do generatorów jednoprzestrzeniowych należy generator o rusztach schodowych (ryc. 7) i generator syst. Boetiusa (ryc. 8).

Z wieloprzestrzeniowych generatorów (na ryc. 9 przedstawiony) jest system Gröbe-Lürmana.

Ryc. 7.

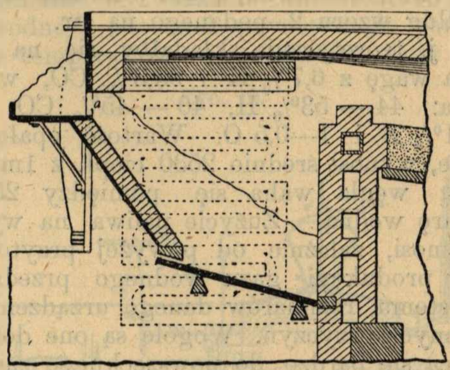


Generator z rusztami schodowemi. Materyał opałowy, wprowadzony przez kosz *a*, spada po pochyłej żelaznej płycie *b* na ruszta schodowe *c*, gdzie spala się na CO. *r*—ruszt płaski, *d*—kanał dla odprowadzania gazów generatorowych, *e*—otwory dla przegarniania zawartości generatora.

System opalania gazami generatorowemi najlepiej jest połączyć z regenatorami b-ci Siemensów, przez co osiąga się znaczne podwyższenie temperatury spalenia. Regeneratory są to przestrzenie wypełnione szamotowemi cegłami ogniotrwałemi, ustawionemi w kratę; w kanałach pomiędzy cegłami krążą gorące produkty spalenia i oddają im swe ciepło, które służy następnie do ogrzania zarówno gazu generatorowego, jak i powietrza, potrzebnego do jego spalenia. Zazwyczaj regeneratory składają się z 4 komór podobnych; dwie z nich ogrzewają się produktami spalenia, a przez drugie dwie przechodzą gazy palne i powietrze. Zmiana kierunku przepływu gazów osiąga się przy pomocy odpowiednich przyrządów, jak: klap i wentylów i ma miejsce wtedy, gdy komory ogrzewające dostatecznie się już ochłodziły. (Urządzenie całkowite p. na ryc. str.). W wielu przypadkach, a szczególnie wtedy, gdy generator można postawić tuż obok przestrzeni, w której spalają się gazy, ogrzewa się jedynie tylko powietrze do spalania. W tym razie wystarczają 2 komory, przez które na zmianę przechodzi powietrze lub gorące produkty spalenia (p. piece do koksownia Hoffmanna i Otta ryc. 6). W tych warunkach można

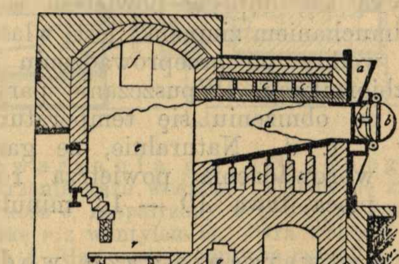
również zastosować piece rekuperacyjne Ponsarda, Lürmanna i t. p., w których produkty spalania i powietrze przechodzą bez przerwy

Ryc. 8.



Generator systemu Boëtiusa. Materyał opałowy, doprowadzony przez otwór *a* spada na pochyłe ruszta *r*. Wązki otwór *a* założony jest warstwą węgla, nagromadzonego na płycie przed otworem. Generator łączy się bezpośrednio z miejscem do spalania gazów. Powietrze przeprowadza się kanałami, umieszczonymi w bocznych i tylnej ścianach generatora, gdzie się ogrzewa i wychodzi przez wązkie otwory w sklepieniu generatora, aby wraz z gazami przejść do miejsca spalenia.

Ryc. 9.



Generator gazowy systemu Gröbe-Lürmanna. Przez *a* wrzuca się węgiel; za pomocą mechanicznego przyrządu *b* stopniowo posuwa się go do przestrzeni *d*, ograniczonej cienkiemi ścianami szamotowemi i ogrzewanej zzewnątrz zapomocą kanałów *c*. Tu węgiel koksuje się; powstałe stąd gazy przedostają się do górnej części pieca *e*, węgiel zaś skoksowany spada do przestrzeni *e*, gdzie ostatecznie spala się na CO. Powietrze doprowadzane jest przez ruszt płaski *r*. *f*—wspólny kanał dla odchodzących gazów. Ciepło promieniujące z generatora ogrzewa w kanałach *gg*, powietrze, potrzebne do spalania gazów.

w kierunku przeciwnym przez obok siebie leżące kanały, z rur lub płyt szamotowych; zmiana kierunku przepływu gazów staje się wtedy zbyteczną.

Opalanie z pomocą generatorów i regeneratorów lub nawet bez tych ostatnich, stosuje się w technice do topienia szkła, wypalania cegły, porcelany, w przemyśle żelaznym, w fabrykacyi gazu i t. d.

Gazem wodnym nazywamy mieszaninę przeważnie z wodoru (H) i tlenku węgla (CO), utworzoną przez działanie pary wodnej na rozżarzony węgiel. Podług wzoru 2, podanego na str. gaz wodny w przypadku idealnym t. j. teoretycznie składałby się na objętość z 50% H i 50% CO, czyli na wagę z 6,7% H i 93,3% CO, w rzeczywistości zaś gaz wodny zawiera: 44 — 53% H, 40 — 45% CO, 4 — 0,5% metanu, 1,5—6% CO⁰, 8—1% N i 1—0,5 O. Wartość opałowa gazu wodnego o zwykłym składzie, wynosi średnio 2530 ciepł. z $1m^3$ i zależnie od zawartości dwutlenku węgla waha się pomiędzy 2500—2600 ciepłom. (w obliczeniu na parę wodną). Zużycie paliwa na wyprodukowanie $1m^3$ gazu wodnego wynosi, zależnie od powyżej przytoczonych czynników, od 0,5 kg. Koszty produkcyi gazu wodnego przedstawiają się bardzo różnie; zależą od systemu, rozmiarów danego urządzenia, miejscowych cen węgla i t. p. wielu innych przyczyn. Wogóle są one dość nizkie: wobec czego gaz wodny zaleca się bardzo do powszechnego zastosowania. Jest on jednak, ze względu na dużą zawartość CO, silnie trujący, co przeszkadza szybkiemu jego rozpowszechnieniu. W procesie wytwarzania gazu wodnego zużywa się pewna ilość ciepła, a zatem, chcąc bez przerwy produkować gaz wodny, należy ciepło wciąż doprowadzać; inaczej bowiem przez zbytnie obniżenie temperatury, proces rozkładu pary wodnej przez węgiel $C+H_2O=CO+H_2$ zanika, natomiast wytwarzają się duże ilości CO_2. Potrzebne ciepło wytwarza się bezpośrednio. W generatorze gazowym przez wdmuchiwanie powietrza t. zw. „dmuchanie gorące" powstaje gaz generatorowy. Jeżeli temperatura w generatorze podniesie się do silnego żaru, zamyka się, dopływ powietrza a wpędza parę wodną. Okres ten nazwany „dmuchaniem zimnem" jest właściwym okresem wytwarzania gazu. Gaz wodny po przeprowadzeniu przez płóczkę zbiera się w odpowiednich zbiornikach. Wpuszczanie pary wodnej trwa przez dłuższy czas, poczem po obniżeniu się temperatury węgla zaczyna się znów okres pierwszy i t. d. Naturalnie, że gaz generatorowy, wytwarzany w okresie wprowadzenia powietrza również bywa zużytkowany. Rozżarzanie pieca trwa 10 — 13 minut; wytwarzanie gazu 5 minut.

Przyrząd do wytwarzania gazu wodnego przedstawiony jest na ryc. 10.

Za materyał do wytwarzania gazu wodnego służą: koks i antracyt, ponieważ węgiel kamienny mógłby się spiekać i tamowałby przejście dla pary i powietrza, a $1m^3$ gazu wodnego odpowiada $3—4m^3$ gazu generatorowego.

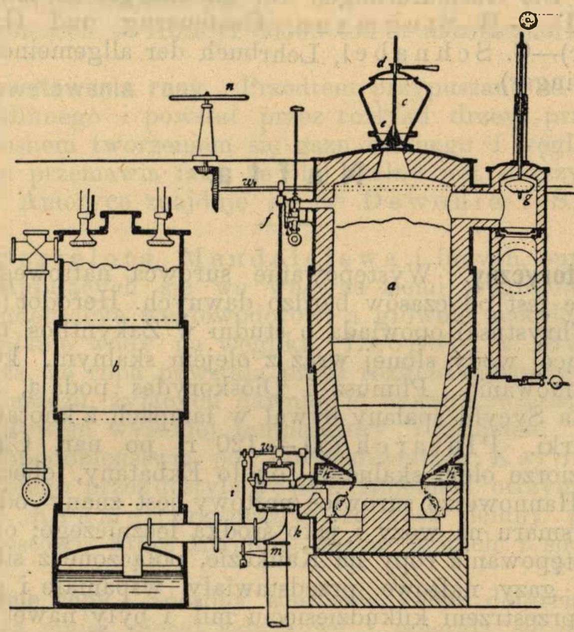
Wyrób gazu wodnego stosuje się tylko w tych razach, kiedy zachodzi potrzeba bardzo wysokich temperatur, jak np. do spajania blach kotłowych, topienia platyny i t. p. W Ameryce używają tego gazu po uprzedniem jego nawęglaniu czyli karburowaniu, do oświetlania (p. art. o wytwarz. gazu).

---

*) Porównaj „Przegląd techniczny" №№ 12, 13 i 14 z r. 1900 r. art. inżyniera K. Schramma o gazie wodnym.

G a z m i e s z a n y c z y l i g a z D a w s o n a. Jest to gaz palny, zajmujący miejsce pośrednie między gazem generatorowym a wodnym. Powstaje on wskutek równoczesnego wpędzania powietrza i pary wodnej do rozżarzonego węgla. Ciepło, wytworzone wskutek spalenia węgla na CO, umożliwia równoczesne wytwarzanie odpowiedniej ilości gazu wodnego z węgla i pary wodnej. Stosunek powietrza do pary wodnej reguluje się w ten sposób, aby temperatura w generatorze była jeszcze dość wyso-

Ryc. 10.



P r z y r z ą d d o w y t w a r z a n i a g a z u w o d n e g o. Według modelu „Europ. Tow. Akc. do wytwarzania gazu wodnego“, składa się z: generatora *a* i płóczki *b*. Paliwo wrzuca się przez kosz *c*, zaopatrzony w podwójne zamknięcie *d* i *e*. Powietrze doprowadza się przez rurkę *r* z wentylem *m*. Para wchodzi zgóry i dopływ jej reguluje się zapomocą suwaka *f*. Gaz wodny odpływa przez *l* z suwakiem *i*, gaz generatorowy przez górną rurę i wentyl *g*. Zmiana wentylów, suwaków, zasuwy i t. p. dla przejścia z jednego okresu w drugi, odbywa się automatycznie za pomocą ręcznego koła sterowego *n* i wałów w_1 i w_2; w ten sposób, albo otwarte są: wentyl *m*, rura *k* i wentyl *g*, a zamknięte suwak *f* oraz *l* i piec się rozżarza, lub też przeciwnie, a wtedy jest okres wytwarzania gazu, który przechodzi rurą *l* do płóczki *b*, napełnionej koksem, po którym spływa woda. Wentyl *g* i suwak *i* są zaopatrzone w przyrządy chłodzące, jak również dolna część generatora przy *h*, w tem miejscu, gdzie wywiązuje się najwyższa temperatura, a to w celu łatwiejszego usuwania żuzla.

ką, dla zapobieżenia wytwarzania się CO_2. Materyałem do wyrobu gazu mieszanego jest koks i antracyt, któremi napełnia się generator podobny, jak do wytwarzania gazu wodnego. Powietrze i parę wodną wpędza się z dołu za pomocą dmuchawki parowej K ö r t i n g a. Gaz mieszany po wyjściu z generatora, ulega przemyciu, poczem przeprowadza się go do zbiornika.

Gaz mieszany zawiera w 100 częściach: H=18%, CO=25%, CO_2=7%, N=49%, metanu i innych węglowodorów 0,4%. Wartość opałowa wynosi

1200—1400 ciepłost. z 1m^3. Gaz mieszany wskutek nieznacznych kosztów produkcyi znalazł dość duże zastosowanie zwłaszcza do poruszania motorów gazowych, choć używa się także do opalania.

Literatura: C. F. Zincken, Die Braunkohle und ihre Verwendung.—F. Schwackhöfer, Die Kohlen Oesterreich-Ungars und Preussich Schlesiens, 2. Aufl. 1901.—F. Fischer, Die chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1897 — 1900) — F. Muck, Die Chemie der Steinkohle (Leipzig, W. Engelmann, 1891). — A. Ledebur, Die Gasfeuerungen für metallurgische Zwecke (Leipzig, A. Felix, 1891). — H. Stegmann, Gasfeuerug und Gasöfen (Berlin, Julius Springer)—C. Schnabel, Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde (Berlin, J. Springer).

Nafta.

Zarys historyczny. Występowanie surowca naftowego (ropy, oleju skalnego) znane jest od czasów bardzo dawnych. Herodot (484—408 przed Narodzeniem Chrystusa) opowiada o studni w Zakynthos na wyspie Zanthe, dostarczającej wody słonej wraz z olejem skalnym, który był stosowany do balsamowania. Pliniusz i Dioskorydes podają, że olej skalny z Agrygentu na Sycylii spalany bywał w lampach z knotami, przewleczonemi przez rurki. Plutarch (50 — 120 r. po nar. Chrystusa), pisze o płonącem jeziorze oleju skalnego, około Ekbatany, obecnie Humadanu w Persyi. W Hannowerze surowiec naftowy jest znany od lat 500, używano go jako smaru na wozy i jako środka leczniczego; od bardzo dawna znane jest występowanie ropy na Kaukazie, połączone z silną erupcyą gazów; zapalone gazy naftowe przedstawiały wspaniałe i groźne zarazem widowisko na przestrzeni kilkudziesięciu mil i były nawet powodem powstania tamże sekty czcicieli ognia (starożytni Persowie). O istnieniu ropy (kipiączki) w Galicyi wiadomo było jeszcze w wiekach średnich; odkryto ją jednocześnie z pokładami soli; w wieku XVI miasto Krosno otrzymało przywilej królewski oświetlania ulic mieszaniną oleju skalnego z roślinnym. W Ameryce w roku 1809 w Burewill w Stanach Zjednoczonych, podczas wiercenia źródła w poszukiwaniu wody słonej, wytrysnął strumień na 4 metry wysoki oleju skalnego, lecz temu odkryciu nie przypisywano żadnego znaczenia. Dopiero w 50 lat później podczas zakładania studni natrafiono w Pensylwenii około Titusville na olbrzymie źródła ropy, które dały początek przemysłowi naftowemu w Ameryce.

Najdawniejszym jest jednak przemysł naftowy w Galicyi, gdyż pierwsze próby destylacyi ropy w celu otrzymania z niej nafty zostały, jak opisuje Hecker, wykonane w Galicyi w roku 1816 i naftą tą próbowano oświetlać ulice miasta Pragi; na Kaukazie bracia Dubininowie założyli pierwszą małą destylarnię nafty w Mozdoku w roku 1823, jak o tem świadczy dokument, przechowywany w archiwum kaukaskiem; w Ameryce zaś pierwsze próby destylacyi ropy zostały wykonane przez profesora Silimana w roku 1833.

Po pierwszym okresie nastąpiła dłuższa przerwa; dopiero po odkryciu większych źródeł surowca naftowego rozpoczął się prawidłowy i już

nierzerwany rozwój przemysłu naftowego, którego początki w Galicyi datują się od roku 1853, w Ameryce w Pensylvanii od roku 1859, a na Kaukazie od chwili odkrycia źródeł w okolicy Baku na półwyspie Apszerońskim, t. j. od roku 1865. Dzisiaj produkcya surowca naftowego w poszczególnych krajach jest już bardzo znaczna i wynosi:

1. w państwie Rossyjskiem na Kaukazie przeszło 10 miljonów ton,
2. w Ameryce północnej (Pensylwania, Ohio, Kalifornia i Kanada)—około 8 miljonów ton,
3. w Galicyi—600000 ton,
4. na Jawie, w Indyach wschodnich, Japonji—500000 ton,
5, w Rumunji—300000 ton,
6. w Niemczech w Alzacyi 50000 ton i nieznaczne ilości w Hanowerze.

Teorya powstawania ropy. Przedtem przypuszano że olej skalny jest pochodzenia roślinnego i powstał przez rozkład drzew przedpotopowych wraz z jednoczesnem tworzeniem się gazu błotnego i węgla kamiennego. Przeciwko temu przemawia fakt, że olej skalny jest starszy od węgla kamiennego i w Ameryce znajduje się w Dewonie i Sylurze przed węglem.

Według Bertelota, Mendelejewa i innych, surowiec naftowy pochodzi od znajdujących się we wnętrzu ziemi węglików metali i powstał przez kondensacyę węglowodorów, a głównie acetylenu, wytworzonych przez działanie wody na węgliki. Leopold v. Buch, a później Höfer dowodzą, że ropa powstała przez rozkład substancyj zwierzęcych, a mianowicie tłuszczu, żyjących dawniej w morzu, zwierząt ssących, ryb i małż, pod wpływem wysokiej temperatury i ciśnienia. Teorya ta zyskała na prawdopodobieństwie po doświadczeniach Karola Englera, który z tranu rybiego przez destylacyę pod ciśnieniem otrzymał węglowodory naftowe. G. Krämer przypuszcza, że wosk ziemny powstały z wosku alg (wodorostów), które znajdują się w błotach i spokojnych zatokach morskich.

Wydobywanie ropy. Sposoby wiercenia, celem dotarcia do pokładów ropy w ziemi, są mniej więcej jednakowe i opierają się na tak zwanym kanadyjskim, czyli amerykańskim systemie wiercenia. W miejscu, w którem ma być zrobiony otwór wgłąb ziemi, ustawia się drewnianą o kształcie piramidy oszalowaną deskami wieżę wysokości 20—25 metrów; na wierzchołku tej wieży znajduje się rolka, przez którą jest przewieszona gruba lina konopiana lub druciana (żelazna); do liny przymocowuje się główny przyrząd do wiercenia, tak zwany świder z najlepszej stali z zahartowanem tępem ostrzem. Swider ten ma kształt, jak na ryc. . Pomiędzy świdrem a liną są umieszczone jeszcze żerdzie drewniane lub żelazne, których ilość się zwiększa w miarę pogłębiania otworu, a których elastyczność wraz z tak zwanemi jeszcze nożycami, bezpośrednio do świdra przymocowanemi, wpływa na silniejsze uderzenia świdra i odskakiwania po uderzeniu od ziemi. Ruch świdra na dół i do góry osiąga się przy pomocy urządzenia dźwigniowego, poruszanego przez maszynę parową. Swider bije o ziemię i obraca się jednocześnie, robiąc otwór okrągły, który ocembrowuje się rurami żelaznemi, aby zauważyć wodę zaskórną i zapobiedz osypywaniu się ziemi; otwór szybowy zwęża się w miarę posuwania się w głąb ziemi, gdyż wierci się coraz to mniejszym świdrem (od 20 cali średnicy do 5 i 4 cali), aż nareszcie dochodzi się przez przebijanie licznych pokładów do piaskowca ropnego i wtedy, jeśli prężność gazów

jest silna i źródło ropy obfite, następuje wybuch ropy mniej lub więcej gwałtowny, lub też zachodzi potrzeba pompowania ropy z głębokości na powierzchnię ziemi do rezerwoarów, skąd rurociągami dostaje się do rafineryj nafty, lub najbliższej stacyi kolejowej. W Ameryce pokłady ropy znajdują się bardzo głęboko, często na głębokości blizko 1000 metrów, a czasami zachodzi nawet potrzeba rozsadzania za pomocą nitrogliceryny twardej skorupy przed ropą. W tym celu opuszcza się na dół szybu nabój, zawierający 60—150 kg. nitrogliceryny, i zapala go się przez wrzucenie na spód kawałka lanego żelaza ciężkości 10 kilogramów.

Na Kaukazie ropa znajduje się płyciej, średnio w głębokości 150 metrów i występuje w Miocenie, głównie w dwóch miejscowościach: 1) w Bałachanach i Sobunerach, 13 kilometrów na północ od Baku (własność towarzystwa Nobla) i 2) w Bibi-Ejbatie, 4 kilometry od Baku na brzegu morza.

W Galicyi płytsze pokłady ropy już są wyczerpane, a obecnie w głębokości 800—1000 metrów natrafiają na coraz to większe i obfitsze źródła.

Skład chemiczny i przerób ropy. Ropa surowa nie jest substancyą jednolitą, skład jej jest różnorodny, zależnie od miejsca pochodzenia. Zazwyczaj przedstawia się w postaci ciemnego płynu o ciężarze właściwym 0,78—0,94; na powietrzu gęstnieje, utlenia się i częściowo żywiczeje. Najlżejsze są ropy amerykańskie i niektóre galicyjskie; najcięższe ropy kaukaskie i ropa alzacka; niektére ropy (parafinowe) krzepną w zwykłej temperaturze i mają konsystencye maślaną, jak ropa z Rangoon, a także niektóre galicyjskie.

Główną częścią skladową ropy są węglowodory. Ropa amerykańska zawiera przeważnie węglowodory parafinowe o wzorze $Cn\ H_2n+2$; rosyjska—pentametyleny i węglowodory aromatyczne uwodnione, tak zwane nafteny, które szczegółowo badał Markownikoff; ropa galicyjska co do składu chemicznego jest pośrednią pomiędzy amerykańską a kaukaską. Oprócz węglowodorów parafinowych i naftenów ropy zawierają jeszcze nienasycone węglowodory tłuszczone i węglowodory aromatyczne, związki utlenione, tak zwane kwasy naftowe (naftenokarbonsauren), oraz substancye, zawierające siarkę i azot.

Ropa w stanie surowym ma bardzo male zastosowanie: używaną jest do poruszania motorów gazowych np. motorėw Diesla, lub jako środek leczniczy. Przeważna jej część ulega przerobowi za pomocą destylacyi i rafinowania. Ropa amerykańska bywa częściowo destylowana w okolicy, gdzie ją wydobywają, częściowo za pomocą długich rurociągów doprowadzana do rafineryj w miastach portowych; oprócz tego znajdują się jeszcze rafinerye w Filadelfii dla przerobu ropy pensylwańskiej i w Whiting (stan Indiana) dla przeróbki ropy z Ohio. Ropa kaukaska przerabiana jest w 150 blizko rafineryach, znajdujących się w tak zwanem czarnem mieście, około Baku. Ropę galicyjską przerabia tokolo 100 rafineryj, w Galicyi, na Śląsku austryackim, na Morawach, w Czec hach, na Węgrzech, w Tryeście i Rjece (Fiume).

Destylacya ropy odbywa się albo w pojedyńczych kotłach żelaznych cylindrycznych, stojących lub leżących i odpowiednio obmurowanych, z rurami płomiennemi wewnątrz kotła, lub bez nich. Jest to tak zwana zwykła destylacya, stosowana w Ameryce; w tej destylacyi ogrzewa się kocioł stopniowo aż do temperatury 400° i destylaty odchodzą kolejno od najlżejszych do ciężkich; lub też używa się do destylacyi całego szeregu

kotłów ze sobą połączonych; ropa przepływa bez przerwy z jednego do drugiego, każdy z kotłów ogrzany jest do temperatury o 20° wyższej niż poprzedni; w ten sposób z pierwszych kotłów destylują się tylko frakcye najlżejsze (pary benzynowe), z następnych destylat naftowy, dalej oleje ciężkie; jest to tak zwana destylacya nieprzerwana, czyli ciągła, stosowana w Baku i w niektórych rafineryach galicyjskich i rumuńskich. Pozostała po skończonej destylacyi w kotle pojedyńczym lub w ostatnim w nieprzerwanej destylacyi maź (mazut) albo bywa ściśle spuszczaną do osobnych kotłów celem dalszego przerobu (na smary) lub też używana do opalania kotłów destylacyjnych lub parowych za pomocą specyalnie do tego celu skonstruowanych palników (forsunek).

Produkty destylacyi ulegają następnemu rozdzieleniu: 1) Do 150° destyluje się benzyna surowa; 2) w granicach temper. 150°—300° — nafta; 3) od 300°—360° — oleje; 4) powstaje w kotle maź.

Rozmaite gatunki rop zawierają rozmaite ilości tych frakcyi; oto więc:

Ropa	benz. surowa	nafta	oleje	maź
pensylwańska . .	10—20%	60—70%	5—10%	5—20%
kaukazka . . .	4—5%	25—35%	—	35—50%
galicyjska . . .	5—15%	40—60%	10—20%	5—35%
rumuńska . . .	„	„	„	„
alzacka	—	25—40%	—	60—75%

Ilość olejów i mazi jest zmienna i zależy od samej destylacyi; można oddestylować z kotła więcej olejéw i pozostawić mniej mazi i odwrotnie; na Kaukazie np. po odpędzeniu nafty destylacyę kończą i dla tego zostaje dużo mazi.

Przerób benzyny. Każda z pojedyńczych frakcyj, otrzymanych w destylacyi ropy podlega jeszcze specyalnemu przerobowi zazwyczaj powtórnej destylacyi i rafinowaniu. Pierwsza frakcya, benzyna surowa, o ciężarze wł. 0,670 do 0,745 bywa najpierw czyszczona przez parę minut trwające mieszanie z kwasem siarkowym, a następnie po osadzeniu się i oddaleniu kwasu z ługiem żrącym sodowym; w ten sposób oczyszczoną benzynę poddaje się powtórnej destylacyi samą tylko parą przegrzaną z kotłów z przyrządami kolumnowemi, podobnemi do przyrządów, używanych w rektyfikacyi spirytusu. W tej powtórnej destylacyi otrzymuje się następujące frakcye, z których każda ma specyalne zastosowanie w handlu:

1. „Hydrür,“ punkt wrzenia 30—60°, ciężar wł. 0,680—0,650 używa się do oświetlania w specyalnych palnikach przez karboryzowanie nią powietrza.

2. Gazolina, eter naftowy, rygolen, punkt wrzenia 60—80°, ciężar wł. 0,650—0,670, bywa używana częściowo do oświetlania, podobnie jak hydrür, częściowo zaś, jako środek oziębiający lub znieczulający w operacyach chirurgicznych; używa się jej także, jako rozpuszczalnika dla żywic, kauczuku i olejów cięższych.

3. Benzyna motorowa, punkt wrzenia 80—100°; ciężar wł. 0,670—0,700; używa się jej do poruszania motorew: ta sama frakcya jeszcze raz czysz-

czona i destylowana może być użyta jako benzyna aptekarska do wywabiania plam i do prania chemicznego.

4. Benzyna ekstrakcyjna lekka, punkt wrzenia 100—120°, c. wł. 0,700—0,720 stosowaną bywa do ługowania kości, rozpuszczania pokostu i do innych celów ekstrakcyjnych.

5. Benzyna ekstrakcyjna ciężka, punkt wrzenia 120—140°, c. wł. 0,720—0,740), stosuje się ją do tych samych celów, co poprzednia, a także do oświetlania.

6. Benzyna do czyszczenia ciężka, punkt wrzenia 140—160°, c. wł. 0,740—0,760 używaną bywa do czyszczenia maszyn i do fabrykacyi pokostu, oraz lakierów zamiast terpentyny.

7. Pozostałość w kotle po tej powtórnej destylacyi benzyny surowej, ma ciężar właściwy 0,770—0,780, i idzie do handlu po odpowiedniem oczyszczeniu, jako specyalny gatunek lekkiej i niezapalonej nafty.

Z surowej benzyny amerykańskiej wydzielono następujące węglowodory szeregu nasyconego:

		Punkt wrzenia	Ciężar właściwy
pentan normalny	C_5H_{12}	38°	0,628
heksan „	C_6H_{14}	71°	0,664
heptan „	C_7H_{16}	98,4°	0,7006 (0°)
oktan „	C_8H_{18}	125,5°	0,7188 (0°)
nonan „	C_9H_{20}	149,5°	0,733 (0°)

Czyszczenie destylatu naftowego. Druga frakcya otrzymana z destylacyi ropy surowej, tak zwany destylat naftowy, uledz musi dokładnemu oczyszeniu, aby być zamienioną na naftę handlową. Do czyszczenia używa się kwasu siarkowego, który zabiera z destylatu węglowodory aromatyczne, fenole, połączenia siarkowe i węglowodory nienasycone, tworząc rozmaite sulfo-związki. Działanie kwasu siarkowego nie zostało jeszcze dotąd zupełnie dokładnie wyjaśnione, w każdym razie działa on utleniająco, też sam redukuje się na bezwodnik siarkowy, którego przenikliwy duszący zapach występuje, podczas mięszania destylatu z kwasem. Czysty bezwodnik działa jeszcze energiczniej, niż kwas siarkowy.

Po parokrotnem mieszaniu z kwasem i odtłuszczeniu zużytego kwasu przemywa się destylat wodą, a potem jeszcze miesza się z ługiem żrącym słodowym, aby oddalić resztki kwasu siarkowego i utworzone kwasy organiczne; po oczyszczeniu ługu sodowego oczyszczony w ten sposób destylat filtruje się przez sól, by odsolić resztki wody, lub poddaje się wolnemu klarowaniu, na tak zwanych klarownikach lub bielnikach.

Destylat naftowy z ropy w Ohio, zawierający bardzo dużo siarki, oczyszcza się od tej ostatniej przez ogrzewanie z tlenkiem miedzi według sposobu Frasha. Czyszczenie destylatu naftowego odbywa się w cylindrycznych naczyniach żelaznych z dnem stożkowem, aby łatwiej było oddzielić odsadzający się zużyty kwas lub ług żrący. Mieszanie z chemikaljami uskutecznia się za pomocą wdmuchiwanego na dno naczynia powietrza.

Co do składu chemicznego, to nafta amerykańska zawiera 80% węglowodorów parafinowych, kaukazka zaś 80% naftenów, których punkt wrzenia leży między 100—300°. Frakcjonując te pojedyńcze węglowodory, spostrzeżono że, jakkolwiek nafteny o tej samej zawartości węgla, co i węglowodory parafinowe, posiadają wyższy ciężar właściwy, to jednak punkt wrzenia ich jest niższy. Wyższe węglowodory parafinowe, jakie

zawiera nafta amerykańska, krzepną już w niższej temperaturze, co nieraz jest powodem, że w zimie nafta amerykańska zastyga, z tego powodu nie można jej używać do oświetlania ulic i na kolejach.

Właściwości nafty. W handlu spotykamy rozmaite gatunki nafty, które odróżniają się kolorem, ciężarem właściwym i punktem zapłonienia. Trzy są główne znane gatunki: 1) tak zwana nafta cesarska, zupełnie bezbarwna, jak woda o c. wł. 0,790—0,800 i o punkcie zapłonienia ponad 32°C. 2) Nafta „Standard“ (nazwa od nafty amerykańskiej) najwięcej używana, bezbarwna lub złoto-żółta o c. wł. 0,800—0,815 i o punkcie zapłonienia po nad 21°C. 3) Nafta zapalna, dzisiaj już coraz mniej używana, ze względu na łatwą jej zapalność, o punkcie zapłonienia niżej 21°C.; często o wyraźnie żółtym kolorze i o rozmaitym ciężarze właściwym.

Kolor i ciężar właściwy nafty nie są jeszcze cechami rozstrzygającemi o dobroci nafty; najbardziej stanowcze wskazówki daje destylacya nafty frakcjonowana; dobra nafta powinna zawierać 70—90% destylatu wrącego pomiędzy 150°—300°C., czyli właściwego oleju świetlnego, gdyż większa ilość destylatu wrącego poniżej 150° sprawia, że nafta jest łatwo zapalną destylat zaś ponad 300°C., jako ciężki, wpływa na złe spalenie się w lampach. Wspomniana wyżej nafta cesarska prawie cała przedestylowywuje się w granicach 150—300°C., zaledwie 2,6—3,5% na objętość przechodzi ponad 300°C., a jeszcze mniej poniżej 150°C. Nafta „Standard“ amerykańska, galicyjska, czy też kaukazka, zawiera 16—20% części wrących poniżej 150°C. i tyleż wrących powyżej 300°C.; nafta „zapalna“ zawiera przeszło 50% części wrących poniżej 150°C. i ponad 300°C. i wskutek tego jest najgorszą.

Bardzo ważną cechą dla oznaczenia dobroci nafty jest jej punkt zapłonienia czyli temperatura, do jakiej ogrzana nafta wydziela gazy, które po zmieszaniu z powietrzem i zapaleniu eksplodują; im temperatura zapłonienia jest niższą, tem nafta jest niebezpieczniejszą w użyciu; temperatura zapłonienia jest zależną od ciśnienia barometrycznego, gdyż pod nizkiem ciśnieniem nafta łatwiej wydziela gazy zapalne, niż pod wyższem. Dla oznaczenia temperatury zapłonienia powszechnie jest używany i urzędownie zatwierdzony przyrząd Abela i Penskyego. W Niemczech i Austryi punkt zapłonienia nafty nie powinien leżeć poniżej 21°C. pod ciśnieniem normalnem 760 mm.; w Anglii temperatura zapłonienia ustanowiona została na 22,8°C., w Rossyi na 28°C., we Francyi na 25,5—29,5°C., w Szwajcaryi na 23—25°C. i w Ameryce na 20—45°C. Nafta cesarska posiada zazwyczaj temperaturę zapłonienia wyższą niż 32°; „Standard“ nie niższą od ustanowionych przepisów.

Pod zapalnością rozumiemy właściwość nafty palenia się, gdy została raz zapaloną; temperatura, w której to następuje, nazywa się temperaturą zapalności i zazwyczaj jest o 5—120 wyższą, niż punkt (temperatura) zapłonienia.

Do oceny dobroci nafty jest ważną siła świetlna nafty, którą się oznacza przez palenie nafty w specyalnej lampie normalnej i mierzenie siły światła za pomocą fotometru (Bunsena lub Webera).

Ważnem jest także, aby nafta paliła się jednostajnie i aby knot nie był bardzo zwęglony. Najjednostajniej palić się będzie nafta, której skład chemiczny jest mniej więcej jednorodny, innemi słowy nafta, która się składa z węglowodorów, niezbyt różniących się między sobą i o niezbyt wielkiej różnicy w temperaturze wrzenia; mieszanina benzyny np. i cięższego oleju będzie się paliła niejednostajnie; lżejsze bowiem frakcye łatwiej

bywają przez knot wsysane, łatwiej dostają się na wierzch knota i prędzej ulegają spaleniu. Nafta więc, która się składa, z węglowodorów bardzo różniących się między sobą w ciężarze właściwym i temperaturze wrzenia, jak np. niektóre gatunki nafty amerykańskiej, podczas palenia ulega niejako destylacyi frakcjonowanej; węglowodory lżejsze spalają się łatwiej, a w rezerwoarze lampy nagromadza się coraz więcej cięższych węglowodorów, które palą się trudniej, w końcu palenia następuje zmniejszenie siły świetlnej i knot coraz więcej się zwęgla. Dobre gatunki nafty palą się prawie jednostajnie.

Ważnem jest także dla rozmaitych gatunków nafty zachowanie się podczas wielkiego zimna; nafta z ropy amerykańskiej i niektórych gatunków ropy galicyjskiej zawiera parafinę w niewielkiej wprawdzie ilości, lecz przez silne oziębianie do 10° parafina zaczyna się krystalizować i może spowodować zakrzepnięcie całej nafty; nafty z ropy kaukazkiej lub ramuńskiej, które parafiny nie mają, nie posiada tej wady.

Zawartość siarki jest także szkodliwą dla nafty, gdyż podczas palenia wytwarza się bezwodnik siarkawy, SO_2, o nieprzyjemnym zapachu. W dobrze czyszczonych naftach zawartość siarki nie wynosi więcej nad 0,05%; zawartość siarki według Englera oznaczyć można w ten sposób, że gazy tworzące się podczas palenia nafty przeprowadza się przez roztwór bromu w ługu żrącym potasowym, który absorbuje SO_2. Nafta z ropy galicyjskiej i kaukazkiej zazwyczaj siarki nie zawiera, jedynie pewne gatunki ropy amerykańskiej i rumuńskiej obfitują w siarkę, która przechodzi następnie i do nafty.

Oleje smarne. Trzecia frakcya z destylacyi ropy (oleje, punkt wrzenia 300—360°) i pozostająca w kotle maź ulegają osobnemu przerobowi na oleje smarne; niektóre tylko fabryki z urządzeniem pierwotnem spalają wprost pod kotłami gorsze gatunki mazi, jako materyał opałowy. Oleje i maź poddawane bywają powtórnej destylacyi w osobnych kotłach, gdzie destylacya odbywa się przy pomocy wprowadzanej do kotłów pary przegrzanej; porywa ona cząstki oleju; wskutek nizkiej temperatury destylacyi unika się rozkładu oleju, w końcu destylacyę prowadzi się przy użyciu pompy ssącej, połączonej z kotłem destylacyjnym; wytwarza się w kotle próżnię, aby bardziej obniżyć punkt wrzenia węglowodorów cięższych i tem pewniej uniknąć ich rozkładu. Rozkład węglowodorów cięższych na lżejsze czyli tak zwane krokowanie, podczas destylacyi olejów i mazi jest objawem bardzo niepożądanym, gdyż wpływa na zmniejszenie smarności olejów, co powinno być ich najgłówniejszą zaletą. W powtórnej tej destylacyi olejów zbiera się oddzielnie frakcye pojedyńcze, jako osobne gatunki olejów. Pierwszą frakcyę najlżejszą albo dołącza się jeszcze do destylatu naftowego, albo po oczyszczeniu, jako tak zwany olej solarowy o c. wł. 0,880—0,890, miesza się z naftą; olej ten po oczyszczeniu kwasem siarkowym i ługiem gryzącym sodowym ma kolor biały lub złoto-żółty. Następna frakcya o c. wł. 0,890—0,900 ma zastosowanie po oczyszczeniu, jako olej lekki wrzecionowy; potem idzie olej lekki maszynowy (c. wł. 0,900—0,910), olej ciężki maszynowy (c. wł. 0,910—0,920) i wreszcie olej cylindrowy (0,920—0,950). Najlepsze oleje smarne daje ropa kaukazka, jakkolwiek dzisiaj z postępem techniki także z ropy amerykańskiej i galicyjskiej otrzymuje się bardzo dobre smary.

Dla ocenienia dobroci smaru bada się jego punkt zapłonienia, smarność, zachowanie się po oziębianiu, zawartość części żywicznych i obecność kwasu. Dla oznaczenia punktu zapłonienia używa się przyrządu Penskyego

Martensa. Dla oznaczenia smarności (ciągliwości—przyrządu Englera, za pomocą którego oznacza się właściwie tylko smarność porównawczą rozmaitych gatunków olejów w taki sposób, że mierzy się czas wypływu 240 cm^3 oleju, przez wązki otwór; czas wypływu 240 cm^3 wody o 20°C. w przyrządzie Englera wynosi 1 minutę; smarność olejów wyraża się w liczbach porównawczych względem wody. Jeśli olej jest za mało smarny (lepki), to nie zmniejsza tarcia o siebie części maszyny, lecz bywa poprostu wyciskany, jak woda; bardzo wielka smarność, jakiej zresztą oleje mineralne prawie nigdy nie osiągają, może tylko powiększyć tarcie. Smarność olejów zmniejsza się ze wzrostem temperatury.

Następująca tablica podaje smarność rozmaitych gatunków olejów roślinnych i mineralnych w rozmaitych temperaturach:

	20°C.	50°C.	250°C.
Oliwa	10,30	3,78	—
Olej rzepakowy	11,88	4,96	1,40
Olej rycynowy	—	16,46	—
Łój.	5,19	1,73	—
Olej maszynowy amerykański (o c. wł. 0,905)	8,80	2,59	—
Olej maszynowy rossyjski (o c. wł. 0,908)	43,33	6,57	—
Olej maszynowy galicyjski (o c. wł. 0,915).	38,25	4,96	—

Ważnem jest, aby olej w nizkiej temperaturze nie krzepnął, lecz pozostawał ciekłym; oleje smarne rossyjskie, pochodzące z ropy nieparafinowej, odpowiadają tlenu warunkowi; natomiast amerykańskie i niektóre galicyjskie pomimo uprzedniego wyprasowania z nich parafiny podczas wielkich mrozów zsiadają się. Ważnem jest także, aby olej przasny nie zawierał resztek kwasu (siarkowego od czyszczenia) lub kwasów organicznych, które mogą zagrzać części metalowe maszyn.

Dla oznaczenia brudu, pyłu, kwasu lub asfaltu w oleju, które zatykają otwory w naczyniach do smarowania lub powiększają tarcie, filtruje się olej przez uprzednio zważony filtr papierowy, pozostawia na filtrze, przemywa kilkakrotnie lekką benzyną dotąd, póki ściekająca benzyna nie przestanie dawać na białym papierze żadnej plamy tłustej, co jest dowodem, że cała ilość oleju została przefiltrowana. Wtedy dopiero sączek suszy się w 100° i waży; różnica w wadze wykazuje ilość zanieczyszczeń.

Dla powiększenia smarności dodają często do oleju żywicę (kalafonię); przymieszkę tę wykryć można łatwo w ten sposób, że małą ilość oleju rozpuszcza się w 1 cm^3 bezwodnika octowego i dodaje kroplę kwasu siarkowego o c. wł. 1,53; jeśli była przymieszka żywicy, to występuje czerwono-fioletowe zabarwienie.

Parafina i wazelina. Ropy amerykańskie i niektóre gatunki rop galicyjskich zawierają duże ilości parafiny (2—6%); podczas destylacyi ropy gromadzą się one w olejach (o punkcie wrzenia 300—360° C), oraz w olejach, otrzymanych podczas destylacyi mazi. Takie oleje parafinowe oziębia się do temperatury, w której parafina się krystalizuje, a następnie filtruje się pod ciśnieniem przez prasy filtracyjne. Oleje przechodzą przez płótno,

gdy parafina pozostaje. Zawiera ona jednak jeszcze spory procent olejów i bywa powtórnie prasowana na prasach hydraulicznych pod ciśnieniem 150—300 atmosfer. Tak wyprasowana parafina jest twarda, lecz ciemna i podlega jeszcze czyszczeniu na gorąco kwasem siarkowym i ługiem żrącym sodowym lub proszkiem odbarwiającym aby otrzymać kolor biały.

Maź z niektórych rop, zawierających niewielki procent parafiny, posiada konsystencyę masła; w cienkich warstwach jest przezroczystą, co się zdarza, gdy ropa jest czysta, to znaczy, ma kolor ciemno-czerwony, wiśniowy, a nie zielony lub czarny; wtedy podobna maź jest przydatna do fabrykacyi wazeliny. Taka maź otrzymuje się z niektórych tylko gatunków rop amerykańskich i galicyjskich; a po odpowiednim oczyszczeniu kwasem i odfiltrowaniu przez węgiel zwierzęcy, można z niej otrzymać żółtą a nawet białą wazelinę aptekarską.

Wosk ziemny. Wosk ziemny (Ozokeryt, na Kaukazie—Neftigil) występuje w niektórych miejscowościach razem z ropą i powstał zapewne w ten sam sposób co i ropa t. j. z tłuszczu zwierzęcego. Znaczenie handlowe i przemysłowe ma tylko wosk Galicyjski w Borysławiu koło Drohobycza, w Truskawcu, Dźwiniaczu i Starani; występowanie jego w Rumunii, koło Baku i na wyspie Tokelekün, na morzu Kaspijskiem, jak również w Ameryce w Utah jest bardzo ograniczone. Produkcya roczna wosku w Galicyi wynosiła przedtem 10—15,000 ton; obecnie spadła do 3,000 ton z powodu zamknięcia prymitywnie urządzonych kopalni wosku i wprowadzenia ostrych przepisów w kopalnictwie wosku; dwie tylko na wielką skalę urządzone kopalnie wosku w Borysławiu odpowiadają tym przepisom.

Wydobyty wosk zmieszany z iłem i ziemią wymywa się najpierw zimną a następnie gorącą wodą, poczem topi się go, aby oddzielić od resztek ziemistych; pozostałe odpadki ziemne, zawierające jeszcze wosk, bywają osobno przerabiane przez powtórne przemywanie i topienie, rzadziej przez ekstrakcyę benzyną, gdyż proces ten jest za kosztowny. Surowy przetopiony wosk przedtem poddawano destylacyi, aby otrzymać z niego parafinę, jako produkt destylacyi i czarną smołę jako pozostałość w kotle. Smoła ta była nadzwyczaj cennym produktem używanym do izolacyi elektrycznej. Ze wzrostem jednak w Galicyi produkcyi parafiny naturalnej, otrzymanej z ropy parafinowej, zaczęto głównie przerabiać wosk na cerezynę, poddając wosk na gorąco działaniu dymiącego kwasu siarkowego. Przez czyszczenie z ciemnego lub ciemno-brunatnego wosku surowego otrzymuje się żółtą lub białą cerezynę o punkcie topliwości 60—80° C. Jest to produkt, podobny z wyglądu do wosku naturalnego; składa się z węglowodorów nasyconych i wskutek swego wysokiego punktu topliwości nadaje się bardzo do fabrykacyi świec kościelnych, szczególniej używanych w krajach południowych (Hiszpanja, Włochy i Grecya) i w Indyach.

Fabrykacya cerezyny z wosku galicyjskiego oprócz fabryki w Galicyi w Drohobyczu i kilku fabryk w Austryi (w Wiedniu i Tryeście) zajmują się dzisiaj także fabryki w Niemczech i Królestwie Polskiem (w Sosnowcu „Radocha“). Oprócz fabrykacyi świec cerezyna ma dzisiaj bardzo wielkie i różnorodne zastosowanie: do polerowania mebli i posadzek, do wyrobu materyj nieprzemakalnych, do wyrobu tak zwanych ołówków woskowych, do delikatnych izolacyj elektrycznych, do fabrykacyi wazeliny sztucznej przez rozpuszczenie w oleju wazelinowym i t. d. Z powodu

małej produkcyi cerezyny do tych wszystkich celów pod nazwą cerezyny używa się dzisiaj mieszaniny właściwej cerezyny z parafiną.

Asfalt. Asfalt, nazywany inaczej smołą ziemną lub skalną a także żydowską, występuje w stanie naturalnym w Trinidad, w Palestynie, a jako kamień asfaltowy (wapień bitumiczny) w Travers w Szwajcaryi; używają go głównie do asfaltowania ulic; co do składu chemicznego zawiera on tlen, siarkę i azot.

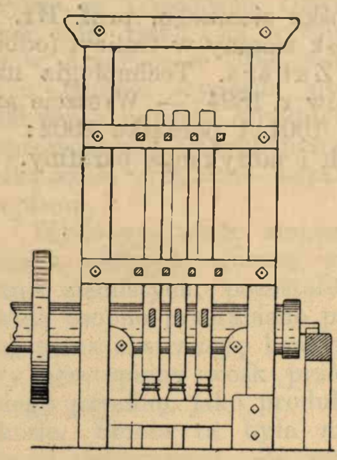
Literatura: Rossmössler: Die Petroleum und Schmierölfabrikation (Leipzig, Verlagsbuchhandlung von J. J. Weber). — Schaedler, Die Technologie d. Fette u. Oele der Fossilien (Mineraloele) 1889 (Leipzig Baumgartner). — Höfer, Das Erdöl (Petroleum) 1888 (Braunschweig, Fr. Vieweg u. Sohn). — A. Veith, Das Erdöl (Petroleum), 1892 (Braunschweig Fr. Vieweg und Sohn). — R. Wischin, Vademecum des Mineralöl Chemikers, 1896 (Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn). — D. Holde, Die Untersuchung d. Schmiermittel etc. 1897 (Berlin, I. Springer). — J. Berlinerblau, Das Erdwachs, 1897 (Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn).

Z polskich: Technologia nafty i wosku ziemnego, prof. Br. Pawlewskiego (Lwów) r. 1891. Nafta i wosk ziemny w Galicyi (odbitka z Wszechświata, Warszawa 1883).—Dr. R. Zubera. Technologia nafty (Nafciarstwo) napisał Roman Załoziecki, Lwów r. 1894. — Wreszcie artykuły w Chemiku Polskim z końca roku 1901 i początku 1902: Fabrykacya nafty, fabrykacya olejów smarnych i fabrykacya parafiny.

Metalurgia czyli hutnictwo.

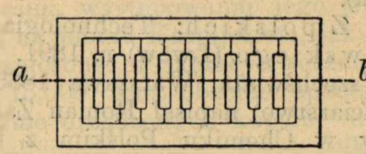
Nauka o sposobach otrzymywania i przerobu metali nazywa się metalurgią czyli hutnictwem. Pracę celem wydobywania kruszczów ogólnie ważnych dla techniki i przemysłu dokonywa się w zakładach metalurgicznych czyli hutach; mówimy zatem o nauce hutnictwa, o procesach i produktach hutniczych i t. p. Metale, wyrabiane w małych ilościach, jako to Al, Mg, Na, otrzymuje się w fabrykach. Oprócz czystych meta-

Ryc. 11.



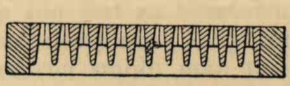
Tłuczka.

Ryc. 12.



Widok z góry na spód tłuczki.

Ryc. 13.



Przekrój a—b spodu tłuczki.

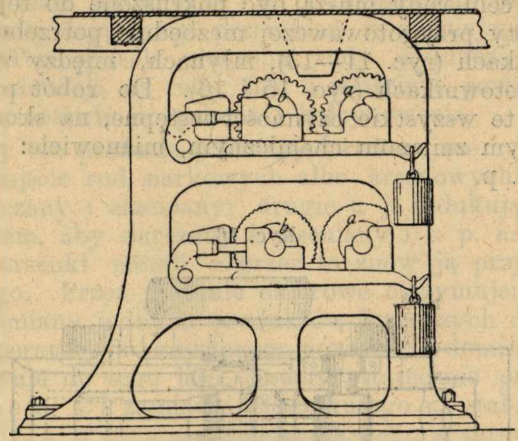
li ważnym produktem hutniczym są również ich stopy jakoteż niemetale lub ich połączenia, np. siarka, dwutlenek siarki, kwas siarkowy, żużle.

Metale otrzymujemy z rud; są to minerały lub zlepy minerałów, nadające się do wytapiania metali i nagromadzone w takiej ilości na jednem miejscu, że opłaca się wydobywanie ich na powierzchnię ziemi.

Metale znajdują się w przyrodzie w postaci rodzimej, albo w połączeniach z niemetalami. Spotykamy jako rodzime Au, Ag, Hg, Bi, Cu, Pt i t. p. zwykle stopione z innemi metalami. Z połączeń spotykamy: tlenki, siarczki, arsenki, antymonki wzgl. sulfosole, sole haloidowe, kwasów tlenowych i t. d.

Rudy znajdujące się w ziemi tworzą: pokłady, żyły, gniazda, wpryśnięcia. W rzadkich tylko przypadkach napotykamy bryły rud w stanie zupełnie czystym. Zwykle ruda jest pomieszaną z inne-

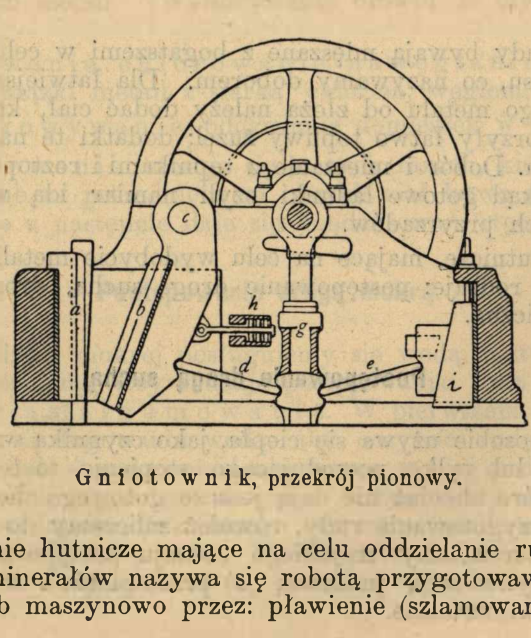
Ryc. 14.



W a l e c d o g n i e c e n i a r u d y. Przez skrzynkę lejkowatą wsypuje się kawałki rudy; wpadają one pomiędzy zęby pierwszej pary walców *a*, *b*; stąd rozkruszone dostają się pomiędzy następne walce o drobniejszych zębach. Walce *a* są stale przymocowane, walce *b* zaś ruchome i zapomocą ciężarków, uwieszonych na dźwigniach *c*. do walców *a* przyciskane.

mi minerałami lub niemi przerośnięta. Są to tak zwane złoża (kwarc, krzemiany, węglany wapniowców); przed przetopieniem muszą one być usunięte, dla zwiększenia wydajności rud, jak również dla otrzymania metalu w postaci czyściejszej.

Ryc. 15.

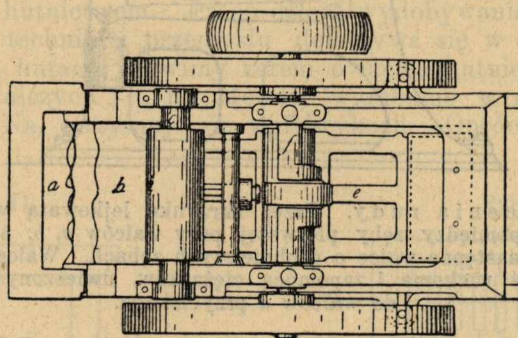


G n i o t o w n i k, przekrój pionowy.

Postępowanie hutnicze mające na celu oddzielanie rudy od zanieczyszczających je minerałów nazywa się robotą przygotowawczą; wykonywa się ją ręcznie lub maszynowo przez: pławienie (szlamowanie), przesiewanie

i zmywanie, a jak obecnie przez oddzielanie magnetyczne i elektromagnetyczne. W tym celu rudy muszą być pokruszone do tej wielkości ziarna, jaka jest do roboty przygotowawczej niezbędnie potrzebną. Kruszenie odbywa się w tłuczkach (ryc. 11—13), młynach, między walcami zębatymi (ryc. 14) i w gniotownikach (ryc. 15 i 16). Do robót przygotowawczych należą również i te wszystkie czynności wstępne, na skutek których ruda podlega częściowym zmianom chemicznym, mianowicie: zwietrzanie, prażenie, palenie i t. p.

Ryc. 16.



Gniotownik, widok z góry. Kawałki rud zgniatane są pomiędzy płytami *a* i *b*. Płyta *a* jest siale przytwierdzoną, nieruchomą; płyta zaś *b*, zawieszona na osi *c*, wykazuje drobne ruchy wahadłowe. Na osi *f* obracają się dwa koła rozpędowe; w środku osi na mimośrodzie zawieszony jest drąg *g*, o który wspiera się podwójna dźwignia *de*. Przez podnoszenie się drąga *g* w górę, płyta *a* przybliża się do płyty *b*. Sprężyna *h* odciąga płytę *b* z powrotem. Zapomocą klina *i* możemy regulować długość podwójnej dźwigni *d e*.

Uboższe rudy bywają męszane z bogatszemi w celu ujednostajnienia przebiegu procesu, co nazywamy doborem. Dla łatwiejszego zaś oddzielenia się stopionego metalu od złoża należy dodać ciał, któreby z domieszkami rudy utworzyły łatwo topliwy żużel; dodatki te nazywamy topnikami lub roztopem. Dobór i mieszanie z topnikami i roztopem dokonywa się w rudarniach zkąd gotowe ładunki czyli namiar idą wprost do pieców lub odpowiednich przyrządów.

Sposoby hutnicze, mające na celu wydobycie metali z rud, dzielą się na trzy główne rodzaje: postępowanie drogą suchą, drogą mokrą, drogą elektrometalurgiczną.

Postępowanie drogą suchą.

W tym sposobie używa się ciepła, jako czynnika wzbudzającego procesy chemiczne lub tylko powodującego stopienie, to też i roboty przygotowawcze, które chociaż nie dają jeszcze gotowego metalu, lecz używają ciepła dla przygotowania rudy, również zaliczamy do tego rodzaju postępowania. Rozróżniamy trojakiego rodzaju postępowania drogą suchą: 1) Palenie, kalcynowanie, prażenie, 2) przetapianie i wytapianie, 3) destylowanie i sublimowanie.

1) Przez palenie, kalcynowanie i prażenie, usuwa się z rud: wodę, dwutlenek węgla, ciała bitumiczne i t. p. a zarazem przemienia związki w rudach na łatwiej dające się przerabiać w późniejszych czynnościach niż ruda sama. Ten sposób przerobu rudy wyklucza topienie się jej. Podczas prażenia działają na rudę: tlen a właściwie powietrze, dalej chlor, węgiel, w przeciwieństwie do palenia i kalcynowania.

Rozróżniamy też prażenie utleniające, redukujące i chlorujące. Pierwsze powoduje przejście rud siarkowych albo arsenowych i antymonowych w tlenki lub siarczany i arseniany; drugie t. j. redukujące działa często łącznie z pierwszem, aby siarczany i arseniany i t. p. na nowo przemienić w siarczki i arsenki metali, a przez to znów ją przygotować do prażenia utleniającego. Przez prażenie chlorowe otrzymujemy chlorki metali. Sposoby przemiany jednych produktów hutniczych na inne za pomocą wysokiej temperatury z przystępem powietrza i domieszką ciał obcych nazywamy stosownie do tego jaki chcemy ostatecznie produkt otrzymać: cementowaniem, t. j. zamianą żelaza kutego na stal cementową, temperowaniem, t. j. wytwarzanie żelaza kutego z surowca i t. p.

2) Przez wytapianie i przetapianie otrzymujemy produkty a najczęściej metale w postaci stopionej. Zależnie od rodzaju odbywających się w tym procesie zmian fizycznych lub chemicznych rozróżniamy:

a) saigrowanie zwykłe odtopienie niektórych części składowych z rud lub stopów metalowych;

b) topienie redukcyjne przez działanie ciałami redukującemi, jak węglem lub innemi (piece wielkie);

c) topienie utleniające usuwa z ciekłych stopów metali lub ich związków te części składowe, jakie dają się łatwo utleniać działaniem powietrza (trajbowanie, odciąganie);

d) robotą strącaną oddziela się metale od połączeń z siarką, za pomocą innych metali. (Wydobywanie ołowiu z błyszczu ołowiu za pomocą żelaza);

e) siarkowanie, chlorowanie, nawęglanie wytwarza w postaci stopionej związki metali z siarką, chlorem, węglem;

f) odszlakowywanie, oddzielanie domieszek w rudach od metali.

3) Destylowanie stosuje się w tych razach, kiedy część składowa rudy sama lub za pośrednictwem obcych ciał łatwo się ulatnia w wyższej temperaturze a następnie daje się kondensować (rtęć, cynk).

Postępowanie drogą mokrą.

Używając drogi mokrej posługujemy się wodą, roztworami wodnemi lub rtęcią. Rozróżniamy trzy rodzaje postępowania: rozpuszczanie, strącanie i amalgamowanie. W pierwszem rudy surowe lub prażone poddaje się ługowaniu wodą, aby oczyścić rudę od niepotrzebnych domieszek, lub aby rozpuścić utworzone w niej podczas poprzednich procesów sole metali. Sposobem strącania otrzymujemy metale lub ich połączenia, przez osadzanie ich z danego roztworu (miedź z roztworu $CuSO_4$ za pomocą żelaza albo za pomocą H_2S w postaci CuS). Amalgamowanie wreszcie polega na rozpuszczaniu się metalu w rtęci, którą następnie możemy oddestylować.

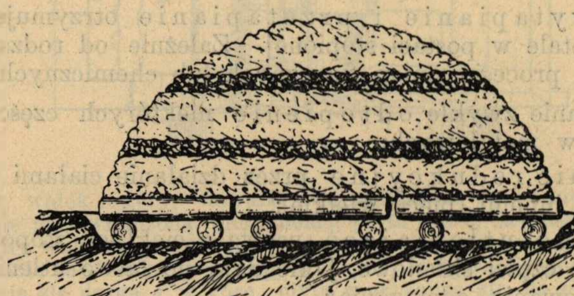
Postępowanie drogą elektryczną.

Od czasu jak wytwarzanie prądu elektrycznego stało się rzeczą łatwą i tanią, używamy go coraz częściej do wydzielania metali z rud, jako to: glinu, magnezu, cynku, lub do rafinowenia metali, jak miedzi, srebra (p. odpow. rozdziały).

Piece hutnicze.

Postępowania drogą suchą mają w hutnictwie największe i najczęstsze zastosowanie. Przyrządami używanemi zwykle do tego postępowania są piece, budowane przeważnie z cegieł. Część wewnętrzna, wystawiona na wpływ wyższej temperatury i na działanie ciał ściągających jest murowana z cegieł ogniotrwałych, które zarazem powinny mieć pewną odporność w zużywaniu się od tarcia materyałów i nie podlegać rozkładom chemicznym od procesów dokonywanych w piecach. Część zewnętrzna pieca nazywa się

Ryc. 17.



Mielerz.

płaszczem i bywa murowaną ze zwykłej cegły, którą jedynie wtedy zastępuje się płytami żelaznemi, gdy chodzi o większą wytrzymałość płaszcza.

Hutnictwo współczesne amerykańskie stosuje na szeroką skalę piece metaliczne o płaszczach z lanego, kutego żelaza, stali i miedzi. Są to tak zwane „water jakets“, płaszcze wodne. Większość pieców szybowych amerykańskich, używanych w hutach miedzianych, należy do tego typu. Są one nadzwyczaj dogodne w użyciu, gdyż montowanie całego pieca i wszelkie reperacye wymagają bardzo mało czasu i dokonywają się z wielką łatwością. Odporność metalu na tarcie i działanie chemiczne przetworów hutniczych jest bardzo wielka. Obsługa nie wymaga ani wysokich zdolności ze strony robotnika, ani też nadzwyczajnej pieczołowitości.

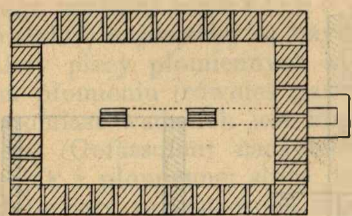
Piecami najprostszemi są: m i e l e r z e (kopce) (ryc 17) i stosy (ryc. 18 i 19). Używa je się do prażenia rudy. Mielerze nie mają wcale ścian; na ubitem klepisku sypie się naprzemian warstwę rudy i warstwę paliwa. Tak usypany kopiec przysypuje piaskiem i podpala. Stosy mają boczne ściany, w których znajdują się kanały dla lepszego ciągu; w nich praży się ruda z większą oszczędnością paliwa, niż w mielerzach, ale za to wyładowanie pieca jest trudniejsze.

Właściwe piece dzielimy na: n i e c k o w e, s z y b o w e, p ł o m i e n n e i n a c z y n i o w e czyli z a m k n i ę t e.

Piecy nieckowych opisywać nie będziemy, gdyż jest to system obecnie wcale nie używany.

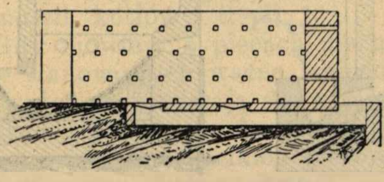
Piece szybowe, są to piece, których wymiar główny idzie wzdłuż osi prostopadłej (ryc. 20).

Ryc. 18.



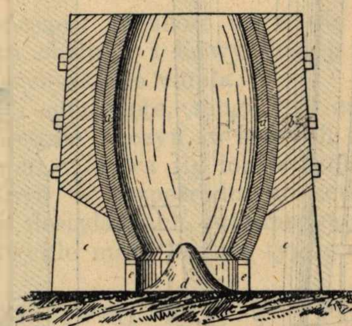
Stos. Przekrój poziomy.

Ryc. 19.



Stos. Przekrój pionowy.

Ryc. 20.



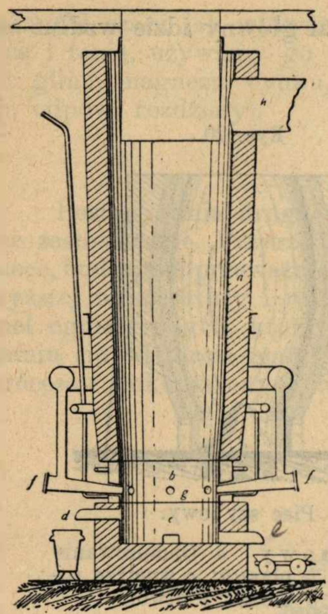
Piec szybowy.

Piec szybowy. *a* Obmurowanie wewnętrzne; *b* płaszcz; *c* wnętrze robocze; *d* stożek; *e* otwór.

Rudę i paliwo wsypuje się otworem górnym, a produkt gotowy czy to w stanie stałym czy ciekłym, otrzymuje się u spodu. Materyały w piecu opadają z góry na dół podczas, gdy ciepło i gazy odbywają wręcz przeciwną drogę z dołu do góry, przez co wyzyskanie ciepła w tych piecach jest nader korzystne; można w nich otrzymać wysoką temperaturę. Kształt piecy szybowych jest cylindryczny, często beczkowaty lub stożkowaty, lecz zawsze wysokość znacznie przewyższa szerokość. Powietrze podtrzymujące palenie ma ciąg albo naturalny, albo też dla otrzymania wysokich temperatur jest wdmuchiwane specyalnemi maszynami wiatrowemi. Piece szybowe wydają zwykle produkt w stanie ciekłym, a zawsze ładunek do nich składa się z rudy zmieszanej na zewnątrz z paliwem. Jeżeli piece bardzo są wysokie, noszą nazwę pieców wielkich. U wielkich pieców otwór górny, gdzie materyał bywa sypany, nazywamy wylotem, przestrzeń środkową—przedtrzoniem, przestrzeń pod nią, gromadzącą roztopiony metal—trzonem, a otwór, przez który płynny metal się wydostaje—upustem. Powietrze wdyma się do pieca otworami, w trzonie umieszczonemi, które nazywamy dyszami lub formami. Dolna część pieca wielkiego nosi nazwę zaprawy.

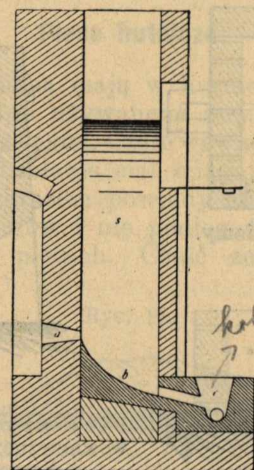
Rozróżniamy dwa rodzaje pieców wielkich: z zamkniętą i z otwartą piersią. W piecach z zamkniętą piersią (ryc. 21) produkt, wytopiony na spodzie czyli dnie pieca bywa ztamtąd przez upust od czasu do czasu wypuszczany. Tymczasem u pieców z otwartą piersią metal ciekły ciągle wypływa po pochyłem dnie pieca do kotliny, znajdującej się obok (ryc. 22). Są jeszcze tego samego rodzaju piece, w których nie cała kotlina leży zewnątrz pieca, lecz tylko jej część i właśnie największe jej zagłębienie znajduje się prostopadle pod ścianą pieca wielkiego (ryc. 23).

Ryc. 21.



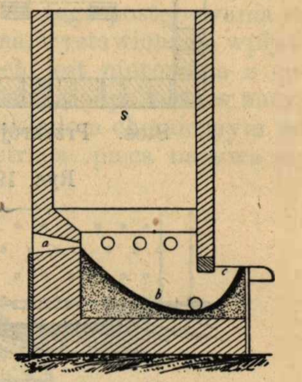
P i e c s z y b o w y z z a m k n i ę t ą p i e r s i ą, c z y l i t y g l o w y. *s* szyb; *a* część wewnętrzna z płaszczem; *b* zaprawa; *c* trzon; *d* upust szlakowy; *e* upust żelaza; *f* dysze; *g* formy; *h* rura odprowadzająca gaz.

Ryc. 22.



P i e c s z y b o w y z o t w a r t ą p i e r s i ą. *s* szyb; *a* formy; *b* pochyły trzon; *c* czerpak.

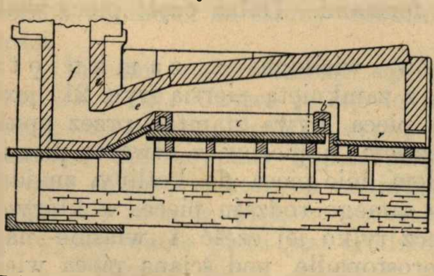
Ryc. 23.



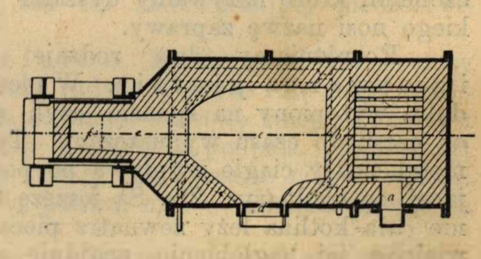
P i e c c z e r p a k o w y. *s* szyb; *a* formy; *b* kotlina.

P i e c e p ł o m i e n n e (ryc. 24 i 25) tem się w zasadzie różnią od pieców szybowych, że u tych ostatnich główny wymiar idzie w kierunku prostopadłym, gdy u pierwszych—w kiernnku poziomym. Następnie do pieców szybowych rudę i paliwo razem się wrzuca, gdy w płomiennych materyały podlegające ogrzaniu są zupełnie od paliwa oddzielone.

Ryc. 24.



Ryc. 25.



P i e c e p ł o m i e n n e. *r* palenisko; *a* otwór do paleniska; *c* kotlina; *d* drzwiczki; *e* kanał; *f* komin.

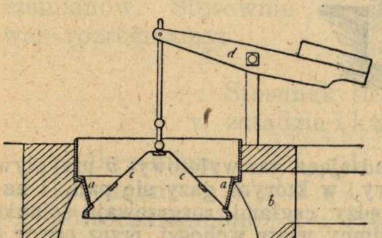
Materyały przeznaczone do ogrzania mieszczą się w kotlinie pieca, do której przez drzwiczki boczne można sięgać narzędziami i materyał przerabiać. Równocześnie działać może utleniająco prąd powietrza naturalny lub sztucznie wdymany. Sklepienia nad kotliną robią się często ruchome. Piece płomienne bywają szybowe (palenisko z umieszczonym obok niego szybem) i kotlinowe, te ostatnie (Reverberieröfen czyli piece prażalne) najczęściej są używane.

Zalety piecy płomiennych są następujące: możność używania paliwa o długim płomieniu (również gazu), łatwa obsługa i łatwy dostęp do kotliny; natomiast wadą ich jest mniejsze wyzyskanie ciepła.

Piece (Gefässofen) naczyniowe czyli zamknięte, mogą być zarówno szybowe jak i płomienne; służą do ogrzewania naczyń, w których znajdują się materyały przeznaczone do ogrzania. Używa się ich w tych przypadkach gdy materyały nie powinny być w bezpośredniem zetknięciu z płomieniem lub powietrzem, jak np. w destylacyach, sublimacyach. Naczynia, w których się proces odbywa zwykle mają kształt tygli, rur, retort, muszli, kotłów i t. p.

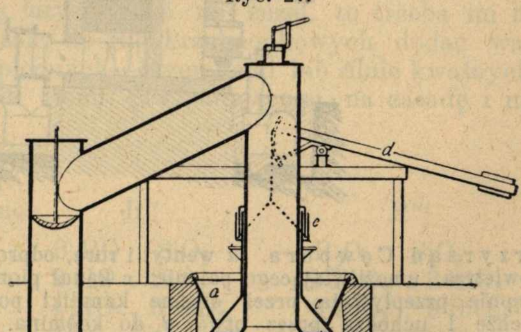
Gdy mówimy o piecach, nie możemy opuścić opisu niektórych przyrządów stanowiących ważną i nieodłączną ich część. Z pieców szybowych przez wylot wydobywają się w wielu razach gazy bogate w tlenek węgla i nadające się zarówno do palenia jako też do wytwarzania energii. Dlatego właśnie wylot wielkich pieców jest zawsze zamknięty i zaopatrzony w łapacz gazów, który chwyta je nawet podczas zasypywania namiaru. Takie łapacze gazów widzimy na (ryc. 26 i 27). Z pod łapacza gaz prze-

Ryc. 26.



Stożek Parry'ego. *a* kosz; *b* rura, odprowadzająca gazy; *c* dzwon, wiszący na ruchomem ramieniu *d*.

Ryc. 27.



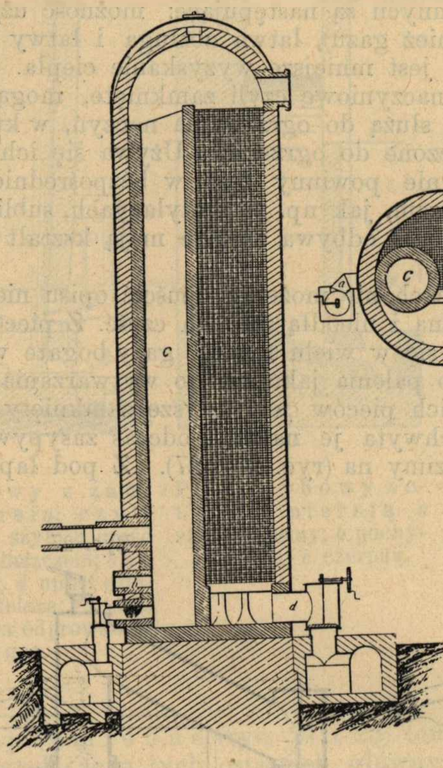
Łapacz Hoffmana. *a* kosz; *b* rura, odprowadzająca gazy; *c* dzwon, wiszący na ramieniu ruchomem *d*; *e* zamknięcie, uszczelnione wodą.

chodzi do osadników, gdzie opada pył porwany mechanicznie prądem gazu. Często oprócz osadników są jeszcze niezbędne płuczki do wchłaniania szkodliwych gazów, jako to SO_2 lub HCl.

Jeżeli do pieców mamy wdymać powietrze z pewnym ciśnieniem, niezbędne są miechy, których konstrukcye bywają najrozmaitsze. Często dla oszczędzenia na paliwie, a zarazem dla osięgnięcia wyższej temperatury, powietrze przed wtłoczeniem do pieca bywa ogrzewane, najczęściej

ciepłem gazów wylotowych. Przyrządy do ogrzewania powietrza składają się bądź to z rur żelaznych przez które przepływa powietrze, a ogrzewanych płomieniem palącego się gazu wylotowego, bądź to z komór wypełnionych cegłą ogniotrwałą, jak np. w przyrządzie Cowpera (ryc. 28 i 29).

Ryc. 28. Ryc. 29.

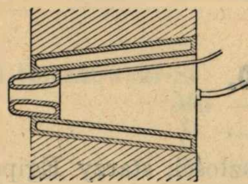


Przyrząd Cowpera. *a* wentyl i rura, odprowadzająca gaz wylotowy; *b* przypływ powietrza, umożliwiającego palenie; *c* kanał pionowy, w którym gazy się palą i następnie przepływają przez drobne kanaliki pomiędzy cegłami, rozgrzewają ścianki tychże i uchodzą przez otwór *d* do komina. Zimny wiatr wchodzi przez otwór *e* (ryc. 29), przechodzi prziz rozgrzane kanaliki, ogrzewa się i opuszcza przyrząd przez otwór *f*, zmierzając do pieca.

W drugim przypadku muszą być ustawione przynajmniej dwa przyrządy, a to z tego powodu, że gdy przez jeden przechodzi gaz wylotowy i, paląc się, rozgrzewa cegłę, wtedy przez drugi, wpierw już ogrzany, przepływa powietrze z maszyny wiatrowej i rozgrzawszy się (do 800^0), wchodzi do pieca przez dysze.

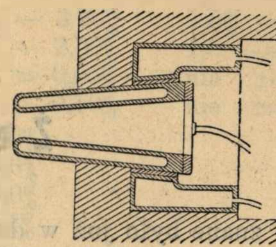
Powietrze czyli tak zwany wiatr wprowadza się do pieców przez otwory czyli t. zw. dysze, formy (ryc. 30); są one żelazne lub bronzowe i mają podwójne ścianki między któremi dla ochłodzenia, a tem samem dla ochrony ich przed stopieniem, przepływa zimna woda. W podobny otwór zaopatrzony jest wylot żuzlowy (ryc. 31) przez który żuzel bez ustanku płynie.

Ryc. 30.



Dysza wiatrowa.

Ryc. 31.



Wylot żużlowy.

Produkty hutnicze.

Produktami hutniczemi są albo produkty gotowe, które można sprzedawać jako ostateczny rezultat produkcyi pieca, albo też półprodukty, które poddane jednej lub więcej operacyi hutniczej, dadzą w rezultacie produkt ostateczny, lub też odpadki, które mogą być jeszcze przerobione, lub są bezużyteczne. Do produktów końcowych zaliczamy przedewszystkiem metale różnego stopnia czystości, dalej ich stopy oraz połączenia. Z półproduktów wymienić można kamienie (siarczki metali) albo szpajzy (połączenia metali z arsenem wzgl. antymonem).

Odpadkami w procesach hutniczych są zwykle żużle, najczęściej jako krzemiany, rzadziej jako fluorki, tlenki i siarczki. Wytwarzanie żużli jest niezbędnem dla oczyszczenia rud z części ziemistych i dla ochrony roztopionego metalu w piecu od działania powietrza. Jeżeli zanieczyszczenia rud same przez się nie dają się łatwo topić na żużel, to trzeba im tę czynność ułatwić dodatkami. I tak: do rud krzemionkowych dodać wapienia lub dolomitu, a do rud wapiennych—krzemionki lub silnie kwaśnych krzemianów. Stosownie do ilości tlenu przypadającego na zasadę i na kwas rozróżniamy:

	Stosunek tlenu w zasadzie i kwasie	R''	R'''
podkrzemian	$1\frac{1}{2} : 1$	$3\,RO\,.\,SiO_2$	$R_2O_3\,.\,SiO_2$
krzemian	$1 : 1$	$2\,RO\,.\,SiO_2$	$2\,R_2O_3\,.\,3\,SiO_2$
półtorakrzemian	$1 : 1\frac{1}{2}$	$4\,RO\,.\,3\,SiO_2$	$4\,R_2O_3\,.\,9\,SiO_2$
dwukrzemian	$1 : 2$	$RO\,.\,SiO_2$	$R_2O_3\,.\,3\,SiO_2$
trójkrzemian	$1 : 3$	$2\,RO : 3\,SiO_2$	$2\,R_2O_3\,.\,9\,SiO_2$

Żużle są tym płynniejsze im więcej zawierają zasad, a tym gęstsze im większa jest zawartość krzemionki. W procesach redukcyjnych żużel powinien się tworzyć dopiero po redukcyi tlenku metalu, gdyż inaczej ten ostatni łatwo przechodziłby do żużla. Żużle również nie powinny być ani zbyt gęste, ani też posiadać zbyt wysokiego ciężaru właściwego, gdyż wtedy trudno oddzielałyby się od metalu. Żużle bywają używane do wyrobu cegieł, po zmieszaniu z wapnem, do wyrobu cementu, lub też wprost do usypywania dróg.

Żelazo.

Żelazo znane było już w dalekiej przeszłości; starzy Egipcjanie, Żydzi i Chińczycy używali broni i narzędzi żelaznych jeszcze przed okresem bronzu. Od Fenicjan nauczyli się Grecy wyrabiać żelazo kute. Chińczycy umieli jeszcze na 700 lat przed Chr. wytapiać surowiec. Kuta kolumna Kututa w Delfi świadczy wymownie o zdolności wytwórczej starożytnych ludów, gdyż odkucie całego słupa 7 metrów długiego i około 60 tysięcy kilogramów ważącego, byłoby i wobec dzisiejszych urządzeń trudnem do wykonania zadaniem. W dawnych czasach wytapiano zwykle żelazo kute wprost z rud, co dzisiaj ze względów ekonomicznych zostało zupełnie zaniechane.

U nas żelazo znanem już było za Bolesława Chrobrego, gdyż Długosz mówi, iż ten król, robiąc w roku 1025 nadania kościołom, wyraził się: „Prócz złota, nie wyłączam dla siebie kopania innych rud kruszczowych jako to: żelaza, ołowiu, srebra oraz soli“.

W Niemczech pierwszy piec wielki stanął podobno w trzynastem stuleciu, w prowincjach Nadreńskich, a u nas za króla Jana III w dobrach biskupa krakowskiego, w XV stuleciu zaczęto przerabiać surowiec na żelazo kute. W roku 1735 Darby z węgla kamiennego otrzymał koks i użył go do wielkich pieców. Zastosowanie to wielce się przyczyniło do dobrobytu Anglii i sławy stali angielskiej.

Rozwój kolei żelaznych, wymagania techniki wojennej i niezbędność żelaza w życiu codziennem, jak również obecnie i w budownictwie, przyczyniły się do szybkiego rozwoju i coraz to nowszych wynalazków w tej gałęzi metalurgii.

Podział żelaza podług Ledebura.

I. Surowiec zawiera substancyi obcych więcej niż 2,3%, zwykle 9 do 10%. Nie daje się kuć, jest kruchy i po ogrzaniu do 1275 stopni przechodzi odrazu w stan ciekły. Znanym jest w rozmaitych gatunkach, jako 1) surowiec szary, 2) surowiec biały, 3) surowiec manganowy.

II. Żelazo kowalne zawiera obcych domieszek mniej niż 2,3% zwykle 1%, daje się kuć i wyciągać. Rozróżniamy: 1) Żelazo i stal spawalną, 2) Żelazo i stal zlewną, 3) Specjalne gatunki stali i żelaza.

Klasyfikacja surowca przyjęta przez biuro doradcze w r. 1901 dla państwa Rosyjskiego:

A) Surowiec lejarski (giserski)	N. 0	z zawart. krzem.	>	3,00%
„ „	N. 1	„	2,4 —	3,00„
„ „	N. 2	„	1,5 —	2,40„
„ „	N. 3	„	<	1,50„
	zawartość manganu w ogóle		<	1,00„
	„ siarki		>	0,08„

B) Surowiec do dalszego przerobu:

		N. I	N. II
a) bessemerowski do małych i dużych gruszek	Si	2,5% — 3,26%	1,5% — 2,5%
	Mn	1,5% — 2,50%	1,0 — 2,5%
	S	nie > 0,05%	nie > 0,05%
	P	nie > 0,10%	nie > 0,10%
b) tomasowski	Si	— 0,30 — 1,5%	
	Mn	— 1,50 — 3,0%	
	P	— 1,75 — 3,0%	
	S	— nie > 0,1%	
c) martenowski	Si	— nie > 2,00%	
	Mn	1 — 2,50%	
	S	< 0,06%	
	P	nie > 0,10% dla procesu kwaśnego	
		nie > 1,00% „ „ zasadowego.	

Zelazo, jakiego używamy w technice, nie jest chemicznie czystem, ma domieszki, które zmieniają jego własności i umożliwiają przez to zastosowanie do różnych celów. Najważniejszym pierwiastkiem będącym w połączeniu z żelazem, jest węgiel C. W czystem żelazie jest go do 4,6%, a w zawierającem mangan jeszcze więcej.

Węgiel bywa w żelazie w postaci wolnej albo w związkach; w pierwszym przypadku podczas rozpuszczania żelaza w kwasach, pozostaje jako krystaliczny lub bezpostaciowy grafit.

Grafit wydziela się z surowca zawierającego dużo węgla, a zwłaszcza w obecności krzemu. Przez bardzo szybkie oziębienie unika się tego wydzielenia, a wtedy odlew z surowca ma przełom biały od strony płaszczyzny szybko oziębionej; dalej zaś ma ono wygląd grafitowanego żelaża siwego. W postaci bezpostaciowej wydziela się węgiel wtedy gdy surowiec o znacznej zawartości węgla, a małej manganu, ulega długotrwałemu żarzeniu.

Węglik połączony występuje w żelazie w dwóch postaciach: jako węgiel karbidowy i hartujący. Węgliki, Fe_3C, FeC_4, FeC_3, FeC_2, są w żelazie płynnem rozpuszczone, a podczas oziębiania wydzielają się w postaci krystalicznej. Dopiero pod działaniem rozcieńczonego kwasu siarkowego na rozgrzane żelazo, wydziela się węgiel karbidowy, pod postacią węglowodorów, gdy natomiast węgiel czyni to samo już na zimno. Od ilości zawartego węgla hartującego zależy zdolność hartowania się żelaza i stali. Żelazo, które zawiera większą ilość węgla połączonego, jest łatwiej topliwe; żelazo grafitowe trudno się topi.

Krzem wydziela się w wielkich piecach na skutek redukcyi kwasu krzemowego przez węgiel w obecności żelaza, które go wchłania do 10%; krzem działa przytem na żelazo w ten sposób, że węgiel rozpuszczony w niem, wydziela się jako grafit, a samo żelazo staje się łatwiej topliwem.

W podobny sposób jak krzem, tworzy się fosfor, przez redukcyę fosforanów w wyższej temperaturze; w nizkiej temperaturze i w razie tworzenia się żuzli o większej zawartości żelaza fosfor nie powstaje wcale. Fosfor nadaje żelazu większą twardość, ale zarazem czyni je kruchszem, żelazo podobne łupie się już na zimno od wstrząśnień, jest to zimnokruch.

Siarka znajduje się zwykle w żelazie w bardzo małych ilościach, gdyż przez dodanie wapienia łatwo ją z żelaza usunąć w postaci siarczku wapnia. Żelazo zawierające siarkę jest znów kruche w stanie rozżarzonym

czyli wykazuje kruchość czerwoną. Jeżeli żelazo zawiera znaczną ilość manganu, to wydziela się z łatwością siarczek manganu i zawartość siarki znacznie się zmniejsza.

Z metali żelazo najczęściej zawiera mangan, który pochodzi z rud żelaznych, lub ze specyalnie dodawanych rud manganowych. Żelazo zawierające większe ilości manganu, posiada większą zdolność wchłaniania węgla; również punkt topliwości podnosi się, podczas gdy wytrzymałość początkowo się zwiększa a następnie zmniejsza. Krzem i mangan w stosunku swoim do żelaza, działają w wielu razach wręcz przeciwnie.

Wapnia i magnezu żelazo zlewne zawiera tylko nieznaczne ślady i, jakkolwiek mniemano pierwotnie inaczej, to ostatnie badania przeprowadzane przez Wdowiszewskiego, Gallę, Graya i innych, stwierdziły, że przypuszczenia co do większych zawartości Ca i Mg w żelazie są błędne.

Żelazo łatwo się też łączy z innemi metalami, jako to: chromem, wolframem, niklem, kobaltem, które podnoszą jego wytrzymałość i twardość. Natomiast w połączeniu z arsenem, żelazo w stanie żarzącym staje się tak kruchem jak w razie zawartości siarki. Podobny wpływ jak arsen, wywiera w wielu razach zawartość miedzi w żelazie. Co do tego twierdzenia jednak, zdania są podzielone; podczas gdy jedni uważają że żelazo dopiero od zawartości 4% Cu okazuje kruchość czerwoną, inni twierdzą że już 0,25% Cu jest szkodliwe dla żelaza, szczególniej przeznaczonego do wyrobu blach.

Rudy żelazne.

Jedynie rudy tlenowe zdatne są do wytapiania żelaza. Rudy zawierające mniej niż 20% Fe, nie opłaci się przetapiać.

Najważniejsze rudy są:

1) Magnetyt Fe_3O_4 o zawartości 72.4%, zwykle od 45 do 60% Fe. Znajduje się w Szwecji, na Uralu, w Stanach Zjednoczonych i Hiszpanji, a jako ruda żelazna jest doskonałym materjałem, gdyż nie zawiera fosforu.

2) Żelaziak czerwony Fe_2O_3 zawiera do 64% Fe. Odmianą jego jest błyszcz żelazny. W Krzywym Rogu największe pokłady tych rud mają nawet do 68% Fe, przeciętnie 60%, Si = 5 — 8%, Al_2O_3 1 — 29%, P = 0.014 — 0.04, S = ślady. Gatunek ten dosyć latwo redukuje się.

3) Ruda brunatna. Żelaziaki brunatne znajdują się w zagłębiu Donieckiem i zawierają od 30 do 40% Fe. W okolicy miasta Kercz, tak zwana ruda Kerczeńska jest słabo spojoną rudą brunatną w formacyi trzeciorzędowej i zawiera od 32 — 40% Fe. Wogóle zawartość Fe w rudach tych jest różna i dochodzi niekiedy do 60%. Odmiany: właściwa ruda brunatna; w Królestwie znajduje się ona w Radomskiem t. zw. pas Tychowski i pod Częstochową. Ruda grochowa ma dużo fosforu. Minette, drobnoziarnista zawiera węglan żelaza (Nancy, Alzacya, Lotaryngja, Luksemburg). Ruda łąkowa zawiera wiele krzemionki i fosforu.

4) Szpat żelazny $FeCO_3$ zawiera do 48% Fe, domieszki Ca, Mg, węglan manganu; jest jako ruda żelazna bardzo cenioną gdyż łatwo się redukuje i nie zawiera wcale fosforu. Sferosyderyt, ruda ilasta, dosyć uboga ma od 25 do 30% Fe. Rudy ilastej znajdują się rozległe pokłady w gub. Radomskiej, Kieleckiej i Piotrkowskiej.

Do otrzymania żelaza używa się jeszcze: żuzli pudlowych, bogatych w żelazo i odpadków żelaza. Do wyprodukowania niektórych gatunków

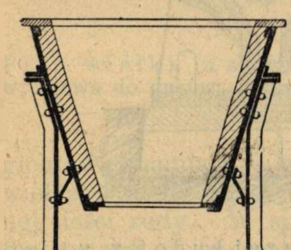
żelaza dodaje się rud manganowych np.: szpatu manganowego, piroluzytu i t. p., jeżeli rudy żelazne nie zawierają w sobie odpowiedniej ilości manganu.

Otrzymywanie surowca w piecach wielkich.

Otrzymywanie żelaza z rud przez redukowanie ich, dokonywa się w piecach wielkich; produkt jaki z nich otrzymujemy, nazywa się surowcem. Rudy żelazne przed przetopieniem zwykle się praży, a przez tę czynność usuwa się z nich bezwodnik węglowy, a jednocześnie zamienia tlenek żelaza w Fe_2O_3 i rudy stają się porowate. Rudy praży się w mielerzach, a lepiej w piecach zwanych rusztowemi. W te właśnie piece wsypuje się na przemian rudę i materjał palny, układając je warstwami. Często do prażenia używa się zamiast materjału palnego, gazów wielkopiecowych, które rurami doprowadza się pod piecyki rusztowe.

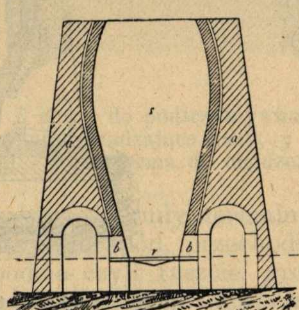
Nadzwyczaj prostą budowę posiada piec rusztowy z okolicy Siegerland (ryc. 32). Wygląda on jak ścięty stożek zwrócony podstawą do góry; opiera się na trzech nogach żelaznych. Ryc. 33 przedstawia piecyki używane w naszych okolicach. (ryc. 34) pokazuje nam piecyk rusztowy z okolic Dannemory opalany gazami.

Ryc. 32.



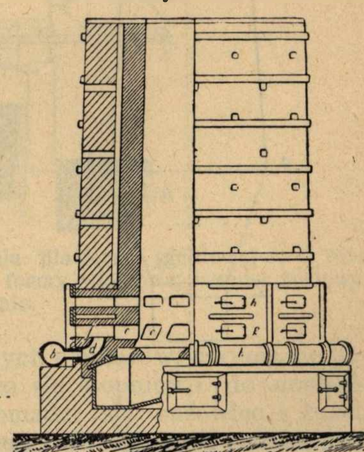
Piec rusztowy z Siegerland.

Ryc. 33.



Piecyk, używany w kraju.

Ryc. 34.



Piec z Dannemory.

Namiar do wielkich pieców składa się z rud bogatszych, w pewnym stosunku zmięszanych z uboższemi i topnikiem (u nas zawsze wapnem). Po każdym namiarze rudy, wsypuje się namiar koksu (dawniej węgla drzewnego).

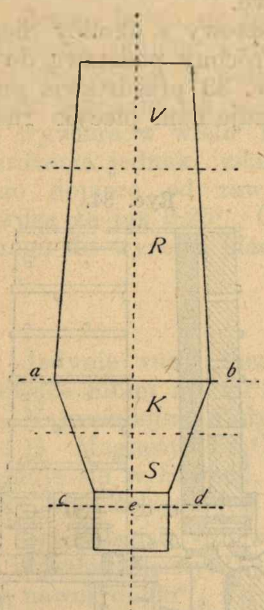
Topnik, który ze złożami rud ma tworzyć żuzel, zależy od rodzaju tych złoż. Jeżeli złoża są kwarcowe, wtedy topnik bywa zasadowy, t. j. wapno albo dolomit. Jeżeli złoża są zasadowe — dodaje się topnika krzemionkowego.

Namiary wsypuje się do pieców w równych odstępach przez otwór górny który się nazywa wylotem. Naboje podnosi się windą w wózkach do poziomu otworu wylotowego. Otwór wylotowy opatrzony lejkiem zamknięty jest ruchomym stożkiem. Po napełnieniu lejka (patr ryc. 26 i 27

str. 45) materjałami surowemi, stożek opuszcza się i nabój wpada do pieca. Czynność tę obecnie, podług wynalazków amerykańskich, uskutecznia się automatycznie. Piec wielki jest piecem szybowym, wysokość ma bardzo różną, od 16 do 25 metrów.

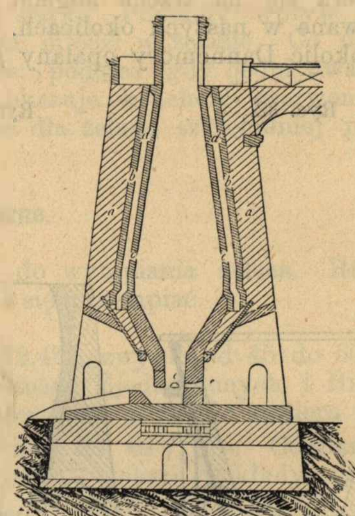
Wewnętrzny otwór pieca ma kształt dwóch stożków złączonych ze sobą podstawami (ryc. 35) jest to jednak zasadnicza forma, która przybiera jeszcze wiele drobnych odmian. Dawniej piec wielki był zawsze obmurowany bardzo grubym murem, tak zwanym płaszczem (ryc. 36). Obecnie spód pieca czyli zaprawa budowana jest z cegieł, których długość równa się grubości muru. Dla wzmocnienia mur opasuje się silnemi bandażami żelaznemi.

Ryc. 35.



Schemat pieca wielkiego. *V* warstwa ogrzewania; *R* sfera odtleniąnia; *K* sfera nawęglania; *S* sfera topienia; *cd* płaszczyzna form; *e* zaprawa.

Ryc. 36.

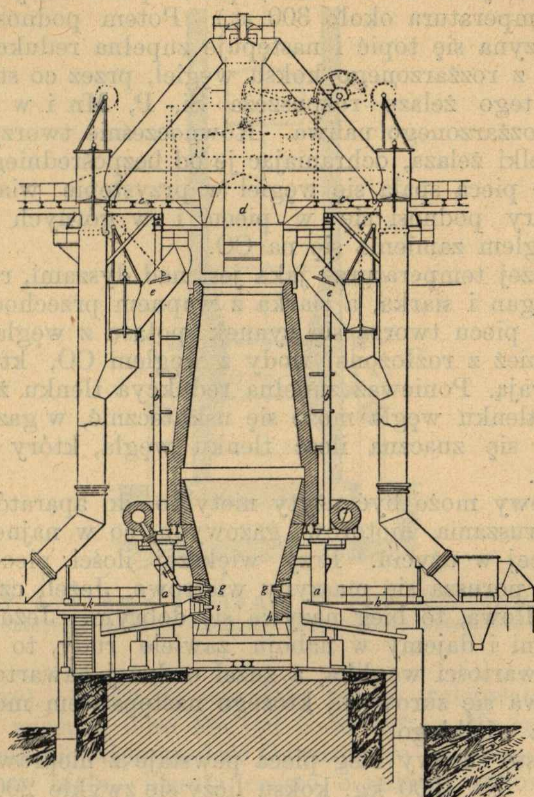


Piec wielki, starej budowy, z piersią otwartą. *a* płaszcz; *b* trzon szybu z izolacyą; *de* 3 formy.

Szyb spoczywa na słupach żelaznych i z dolną częścią pieca nie jest związany. Obecnie budowane piece wielkie mają spód zamknięty (tyglowe) i surowiec w pewnych odstępach czasu wypuszcza się otworem nazwanym upustem (ryc. 37).

Wiatr do pieców wielkich wdymają zwykle cylindrowe parowe maszyny wiatrowe. Wiatr przechodzi przez aparaty rozgrzane poprzednio gazem wylotowym, w których ogrzewa się do 800 stopni. Wiatr gorący wprowadzony jest wprost do pieca. Puszczenie wielkiego pieca w ruch odbywa się w nast. sposób: po wymurowaniu pieca, suszy go się bardzo dokładnie, napełnia drzewem, koksem i wapieniem (wapienia dodajemy dlatego, ażeby popiół mógł się stopić na żużel) podpala się i zaczyna

Ryc. 37.



Piec wielki. *a* słupy; *b* słupy do podtrzymywania platformy gichtowej *c*; *d* rura wylotowa do gazów; *e* rury odprowadzające gazy; *g* formy wiatrowe; *i* upust żuzlowy; *k* platforma do chodzenia.

gichtować namiary $^1/_3$ zawartości rudy normalnych namiarów; wdyma się powietrze i kiedy żuzel wypełni spód, przechodzi się stopniowo do normalnej ilości rudy. W spodzie czyli ruszcie gromadzi się surowiec i żuzel, ten ostatni w piecach zamkniętych odpływa stale spustem żuzlowym. Z pieców na węglu drzewnym, które buduje się zwykle z piersią otwartą, żuzel wychodzi gęsty; spuszcza się go w pewnych odstępach czasu.

Surowiec z wielkich pieców wypuszcza się sześć i więcej razy na 24 godzin, w zaformowane odpowiednio rowki w piasku z równomiernemi nacięciami, formy te nazywa się „gęsiami“.

Niedawno wynaleziona przez Stopfa budowa wielkich pieców, polega na tem, że odpływ żuzla i surowca jest ciągły, nieprzerwany, co ułatwia i utania robotę (Stahl u. Eisen. zeszyt 18, 19, 21 i 23 z roku 1903).

W Ameryce jeszcze teraz budują piece wielkie na węglu drzewnym od 100 do 110 m. pojemności, bez otworów poziomych, czyli tyglowe piece. W państwie Rosyjskiem największy piec taki jest w Złotouście, zbudowany w 1900 r.

Proces jaki się w wielkim piecu odbywa, rozpoczyna się u samego wylotu. Tutaj rozgrzewają się rudy i materjały palne, a woda zamienia się w parę. Opadając, materjały rozgrzewają się coraz bardziej i następu-

je częściowa redukcja tlenków żelaza, przez podnoszący się do góry tlenek węgla. (Temperatura około 300 st.). Potem podnoszeniu się temperatury masa zaczyna się topić i następuje zupełna redukcja przez węgiel. Żelazo wchłania z rozżarzonego koksu węgiel, przez co staje się łatwo topliwe. Oprócz tego żelazo rozpuszcza Si, P, Mn i w kroplach opada, przez warstwę rozżarzonego paliwa. Równocześnie tworzy się żuzel, który oblepia kropelki żelaza, ochraniając je od bezpośredniego działania wiatru. Na spodzie pieca spala się węgiel w przystępie wiatru, na dwutlenek węgla, który podnosi się w piecu i w górnych warstwach przez połączenie z węglem zamienia się na CO.

W najwyższej temperaturze jaka jest nad dyszami, redukuje się jeszcze: krzem, mangan i siarka, a siarka z wapnem przechodzi w żuzel.

W wielkim piecu tworzą się cyanek potasu z węgla, azotu i tlenku potasu, jak również z rozłożonej wody z węglem CO, które dedatnio na redukcyą wpływają. Ponieważ zupełna redukcya tlenku żelaza tylko przy znacznej ilości tlenku węgla może się uskutecznić, w gazach wylotowych przeto znajduje się znaczna ilość tlenku węgla, który im nadaje cenną wartość opałową.

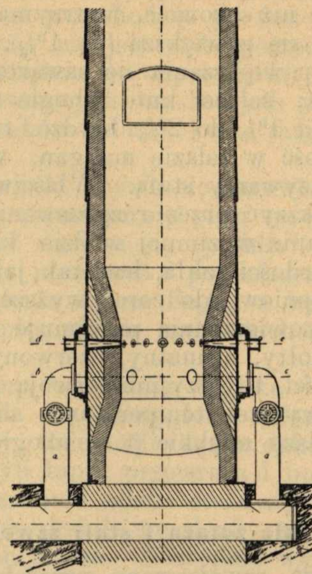
Gaz wylotowy może być użyty nietylko do aparatów i kotłów, ale również i do poruszania motorów gazowych, co w najnowszych czasach bywa coraz więcej w użyciu. Przy większej ilości pieców wielkich, gazem wylotowym porusza się maszyny wiatrowe. Jeżeli czynność wielkiego pieca jest prawidłowa, to bieg nazywa się dobrym. Jeżeli materjał palny jest nieodpowiedni i dajemy w naboju zawiele rudy, to tworzy się surowiec o małej zawartości węglika, a żuzel o dużej zawartości żelaza; taki bieg pieca nazywa się surowym, którego następstwem może być zupełne zamrożenie pieca wielkiego.

Bardzo często surowy bieg pieca pewstaje z nieprawidłowego opuszczania się naboi. Na 1000 kg. koksu liczy się zwykle 2000 do 3000 rudy z dodatkami, tak że z pieca otrzyma się 30—40$^0/_0$ surowca, w stosunku do ciężaru wsypanych naboi. Jeden piec wielki może dziennie wyprodukować od 500 do 2500 kg. surowca. Produktami pieca wielkiego są: surowiec, szlaka, gazy wylotowe, a czasami tlenek cynku i wilk (przy surowym biegu pieca). Używając rud zawierających ołów, otrzymujemy tenże jako metaliczny osad, na spodzie pieca pod surowcem; część zamieniona w gaz, odchodzi przewodnikami gazowemi. Zależnie od tego jakie tworzyliśmy naboje, jaka była temperatura topienia, jak długo trwał proces, otrzymujemy gatunki surowca: siwy, biały i połowiczny.

Surowiec siwy. Ma on wygląd jasno lub ciemno szary, zawiera 2—5$^0/_0$ C, 0.5—4$^0/_0$ Si, 0.1—1.8$^0/_0$ P, 1.5—5$^0/_0$ Mn i t. p. Również i grafit, który jakkolwiek nadaje surowcowi miękkość, tak że go można obrabiać, to jednak nie daje się ten sam surowiec kuć i jest kruchy. Budowa jest ziarnista dochodzi do proszkowatej. Waga gatunkowa 7.0, topi się przy 1200^0, jest płynny, wypełnia dolne formy (zwłaszcza z P) dlatego używany w odlewni. W tym celu topi go się w piecach kupolowych. Są to małe piece szybowe (ryc. 38), do których wrzuca się surowiec z koksem i trochę wapienia dla tworzenia się szlaki; przytem wdyma się dosyć energicznie formami wiatr. Topiąc się, surowiec oczyszcza się trochę, przez tracenie częściowe Mn, C i Si.

Surowiec biały. Wygląd ma srebrno - biały, połysk silny, wielką twardość, ciężar gatunkowy 7.5—7.6, grubokrystaliczny, tworzy tabliczki. Skład chemiczny jest 2—3$^0/_0$ C, 3$^0/_0$ Mn, mało Si (dlatego nie ma grafitu

Ryc. 38.



Piec kopulowy systemu Ireland. *a* rury, doprowadzające powietrze; *bc* płaszczyzna czterech dużych dysz; *de* płaszczyzna szesnastu małych dysz.

i C jest połączony). Służy do wyrobów żelaza walcowanego. Jeżeli surowiec biały ma znaczną ilość Mn (od 5 do 12°/₀ i Mn od 4.5—6°/₀) wtedy zwykle jest równie większa ilość C i surowiec nazywa się zwierciadlany. Przełom jest biały, blaszki często o nalocie tęczowych barw. Zawiera mało P. Używany jest jako dodatek w piecach martenowskich przy produkcyi stali.

Jeżeli surowiec biały zawiera bardzo dużo Mn (do 90°/₀) to nazywa się ferromanganem i służy jako domieszka do otrzymywania stali w piecach martenowskich i w gruszkach bessemerowskich. Surowiec połowiczny ma wygląd pośredni między siwym a białym, zawiera C połączony i część jako grafit; używany bywa tak w odlewniach, jako też i do produkcji stali.

Żuzla otrzymujemy na wagę takie ilości jak i żelaza. Jest to materjał bezwartościowy, odlewają go w bloki i używają do brukowania albo puszczając do zimnej wody granulują. Ze szlaki granulowanej przy odpowiednim składzie chemicznym robią cement, cegły, a często ubijają nią drogi. (Opis w Stahl und Eisen № 6 z roku 1903).

Żelazo kute.

Żelazo kute dzieli się na: żelazo szwejsowe i żelazo zlewne, lub też stal szwejsową i stal zlewną.

Nazwa zależna jest od tego, czy przy produkcji materyały się zmiękcza czy zupełnie rozpuszcza. Od surowca odróżnia się tem że zawiera mniej pierwiastków obcych, zawartość węglika nie przewyższa 2.3°/₀, przeciętnie ma od 0.4—1.6, również krzem znajduje się w daleko mniejszej ilości; fosforu i siarki są zwykle ślady. Te własności nadają żelazu zdol-

ność spajania (szwejsowania) i przekuwania. Żelazo kute ma większą wytrzymałość i rozciągliwość niż surowiec, wytrzymałość wzrasta w miarę tego jak zawartość węglika się powiększa (do $1^0/_0$), równocześnie ciągliwość się zmniejsza. W miarę powiększania się zawartości węglika, powiększa się także twardość żelaza; żelazo kute ubogie w węglik (do $0.5^0/_0$) jest miękkie, — zawierające od $1^0/_0$ do $2^0/_0$ bardzo twarde. Oprócz węglika powiększa jeszcze twardość w żelazie mangan, wolfram, chrom i nikiel. Twarde gatunki żelaza nazywamy stafą. Właściwą twardość żelaza można jeszcze znacznie powiększyć przez rozgrzewanie do czerwoności, a następnie raptowne ochładzanie w zimnej wodzie lub oliwie. Przez hartowanie, żelazo nabiera twardości szkła, lecz tak jak i ono jest kruche. Jeżeli stal rozgrzewamy stopniowo do coraz wyższej temperatury, to twardość jej się zmniejsza, a powierzchnia przyjmuje różne odcienie, mianowicie: jasno żółty, ciemno żółty, brunatny, czerwony i niebieski. Jeżeli stal rozgrzejemy do czerwoności, to przyjmuje swoją naturalną twardość. Żelazo kute topi się przy wyższej temperaturze niż surowiec, mianowicie: stal przy 1400—1600°, żelazo miękkie (t. j. ubogie w węglik) przy temperaturze około 1900°.

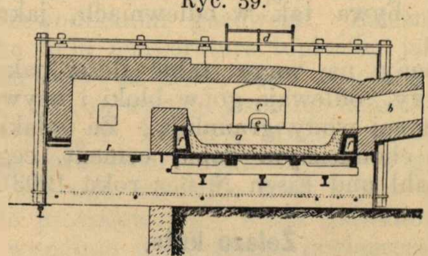
Otrzymywanie żelaza i stali szwejsowanej.

Aby otrzymać żelazo szwejsowane przerabia się surowiec. W dawnych czasach otrzymywano żelazo kute wprost z rud, żelazo takie było wprawdzie bardzo twarde (stal damasceńska), lecz drogie z powodu, iż dużo żelaza pozostawało w szlace. Próbowano wprawdzie otrzymywać żelazo z rud, sposobem tańszym i w większych ilościach, lecz próby te dobrych rezultatów nie wydały.

Otrzymywanie żelaza kutego z surowca.

Ażeby z surowca otrzymać żelazo kute, potrzeba oddalić z niego część węglika, manganu i innych przez utlenianie proces ten nazywamy świeżeniem i możemy go przeprowadzić w piecach fryszerkowych albo pudlowych (ryc .39). Sposób otrzymywania żelaza kutego we fryszerkach

Ryc. 39.



Piec pudlowy. Kotlina *a* spoczywa na płytach żelaznych wspartych na szynach, chłodzona jest powietrzem, boczne ściany *f* chłodzone są wodą; *r* ruszt, *c* drzwiczki do szarżowania, *e* drzwiczki robocze, *b* kanał kominowy, *d* przyrząd do podnoszenia drzwiczek *c*.

(piecach ogniskowych) znanym, był jeszcze w początkach zeszłego stulecia, teraz go jednak zarzucono. Otrzymywanie żelaza kutego w piecach pudlowych zostało wynalezione 1784 roku przez Corta. Do pieca płomien-

nego kładzie się surowiec w kotlinę, obok której na rusztach spala się węgiel kamienny; płomień przechodząc po nad surowcem, rozpuszcza go. Ponieważ węgiel kamienny nie jest w bezpośredniem zetknięciu z surowcem, zatem unika się przejścia do tegoż siarki. Kotlina pieca pudlowego składa się z płyt surowcowych, na których usypane jest łoże ze szlaki, rudy żelaznej i t. p. (tlenków żelaza), które mają przyspieszyć proces utleniania.

Do pieców pudlowych używa się surowiec biały, jeden wsad waży od 200—300 kg; po rozpuszczeniu się płyn surowca jest mieszany hakami (po angielsku ta czynność nazywa się „puddle“) przez co surowiec styka się bezpośrednio z tlenem płomienia i powietrzem wpadającem przez drzwiczki robocze. Żelazo utlenia się na Fe_2O_3, a jego węglik spala się na CO; co widocznem jest po płomykach niebieskich z płynu żelaznego wychodzących.

Po pierwszej godzinie utlenianie węglika dochodzi punktu kulminacyjnego; wtedy wydziela się odwęglone żelazo w postaci kryształków, które spajają się w bryły, uniemożliwiające dalsze mieszanie; bryły te rozrywa się na mniejsze czyli lupy, przewraca i posuwa bliżej do płomienia, ażeby przez większe rozgrzanie szlaka stała się płynniejszą i z bryły wyciekła. W tym momencie dodaje się tlenku żelaza, ażeby umożliwić utlenianie fosforu na fosforan żelaza. Następnie wyjmuje się lupy z pieców, poddaje kuciu młotami, dla wyciśnięcia szlaki, wewnątrz się znajdującej; już przekute lupy walcuje się na tak zwane szyny. Szyny zawierają w sobie jeszcze sporo szlaki, dlatego łamie się je i układa w paczki. Paczki te wsadza się do pieca płomiennego, gdzie szyny poszczególne spajają się ze sobą (szwejsują); wtedy wyjmuje się je z pieca, jeszcze raz przekuwa i dopiero walcuje na żelazo o profilu żądanym i do sprzedaży podatnym np. okrągłe, kwadratowe, blachę i t. p. W ciągu 24 godzin w jednym piecu pudlowym można zrobić 10 do 20 szarż; spalenie w piecach pudlowych w stosunku do wsadzonego surowca wynosi 5—15%. Piece pudlowe obrotowe, które miały zastąpić znojną pracę mieszania płynów sztangami, nie dawały wyrobionego dokładnie żelaza. Wielkiem natomiast powodzeniem cieszą się piece systemu Pietzki, które składają się z dwóch kotlin obok siebie położonych, obracających się koło osi pionowej, tak że raz jedna, raz druga kotlina jest bliżej płomienia.

Otrzymywanie żelaza zlewnego i stali zlewnej.

Żelazo lub stal szwejsowa (spajalna), pomimo całej dokładności roboty, mają w sobie zwykle odrobinę żuzla, zmniejszającego ich wytrzymałość. Dokładnie jednostajne żelazo lub stal otrzymać możemy ze zlewu, otrzymywanego podług trzech metod: 1) topienie w tyglach, 2) proces Bessemera i Thomasa, 3) proces martenowski. Dwa ostatnie procesy mają tę wyższość nad pudlowym, że mogą przerabiać od razu więcej materyału; dla przerobienia 100.000 kg surowca na żelazo kute, potrzeba w piecach pudlowych trzy dni czasu, w piecach martenowskich trzy godziny, a w aparatach bessemerowskich 20 minut.

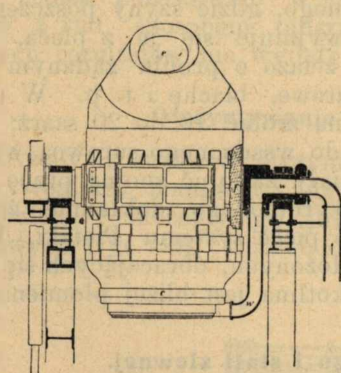
I. Stal tyglowa. Najstarszy sposób wyrabiania stali jest tyglowy, wynaleziony w 18 stuleciu przez Haustmana, który go zastosował po raz pierwszy w Scheffield. Na wielką skalę prowadzi ową metodę Krupp w Essen do odlewania armat. Inne fabryki używają stali tyglowej do wyrabiania narzędzi. Do tygli używa się jako materyał surowy żelazo

lub stal pudlową, które w ilości po 50 kg ładuje się do tygli grafitowych. wstawia do pieców płomiennych o palenisku Siemensa.

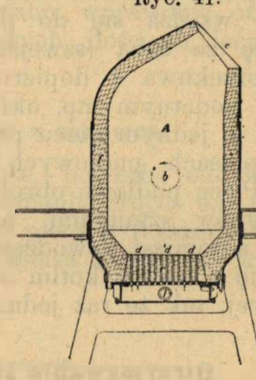
W tyglach, po rozstopieniu, szlaka zbiera się na wierzchu. Jeżeli chcemy z tygli otrzymać stal specyalnej twardości, należy dodać do roztopionej masy ferro-chromu lub ferro-wolframu, a z tygli wylewa się płyn ostatecznie w formy czyli kokile. Odlewając wielkie sztuki trzeba przygotować płyn w dużej ilości tygli, a cała trudność polega na tem, aby materyał z nich wszystkich (tygli) był jednostajny i odlewany nieprzerwanie jednym strumieniem. Tygle mogą być użyte raz tylko do przetopienia, potem stają się już nieużyteczne.

II. Proces Bessemera i Thomasa. Bardzo szybko następuje odwęglenie surowca, jeżeli przezeń przedmuchiwać będziemy powietrze (wynalazek Bessemera w roku 1855). Ponieważ przy tej metodzie nie używa się wcale materyału palnego, przeto surowiec musi zawierać odpowiednią ilość krzemu albo fosforu, przez spalenie których, podtrzymuje się ciepłotę płynu. Proces ten dokonywa się w tak zwanych gruszkach Bessemerowskich. System Bessemera od systemu Thomasa tem się różni, że przy pierwszym — gruszka jest wyłożona materyałem krzemionkowym i przerabia surowiec ubogi w fosfór, podczas gdy gruszka Thomasa jest wyłożona materyałem zasadowym i przerabia żelazo fosforyczne. (Pierwszy raz zastosowana przez Thomasa i Gilchrysta w r. 1878). Rycina 40 i 41 wyobraża urządzenie gruszki Bessemerowskiej.

Ryc. 40.



Ryc. 41.



Gruszka bessemerowska. Płaszcz *a* wyłożony jest wewnątrz zaprawą *f*, która wyłożona jest przy procesie bessemerowskim kwarcytem, przy procesie thomasowskim dolomitem. W spodku *e* znajduje się znaczna ilość dysz *d*, przez które wciskane powietrze przechodzi i świeży surowiec znajdujący się w gruszce. Do skrzynki wiatrowej pod dyszami przez otwór *l* wchodzi wiatr, doprowadzony z maszyny wiatrowej przez wydrążoną oś *W*. Gruszka obraca się około osi *b*. W pozycyi prostopadłej otwór *e* znajduje się pod szerokim kominem.

Ponieważ zaprawę gruszki trzeba często reperować, używane są przeto zwykle najmniej dwie gruszki; gdy jedna jest czynna, druga ulega reperacyi. Wielkość gruszek jest rozmaita; naraz przerabia się od 6—10 tonn surowca. Do procesu Bessemera (kwaśnego) nadaje się najlepiej surowiec o następującym składzie chemicznym: 3,5 do 4% C, 1—2% Si, 0,5—2% Mn, możliwie mało fosforu i siarki. Płynny surowiec do przerobienia w gruszce, bierze się wprost z pieców wielkich lub topi się w kopu-

lakach i wlewa następnie do silnie rozgrzanej i pochylonej gruszki. Po wlaniu surowca gruszkę zaczyna się podnosić a równocześnie otworami w dnie będącemi, dmie się powietrze, podczas gdy krzem, mangan i żelazo zaczynają się palić; wskutek tego temperatura podnosi się o paręset stopni, tworząc jednocześnie szlakę (żuzel), bogatą w mangan i żelazo (okres szlakowania; zżuzlania). Następne spalanie węglików wywołuje eksplozye, jasny płomień pochodzący z CO, gwiżdżący szmer i wyrzucanie szlaki, zawierającej cząstki żelaza (okres gotowania). Podczas gotowania z gruszki wydobywa się dym brunatny, tlenek manganu i żelaza. Gdy już płomień osłabnie i spectrum jego zjednostajnieje, znaczy to że węglik wypalił się zupełnie i w gruszce mamy żelazo kute. Zawiera ono jednak tlenek żelaza, nadający mu kruchość przy rozgrzaniu do czerwoności. Chcąc tlen z żelaza oddalić, nachyla się gruszkę, wiatr wstrzymuje i dodaje rozgrzanego żelaza zwierciadlanego (jeżeli mamy otrzymać stal) lub rozgrzanego ferro-manganu (przy otrzymaniu żelaza). Przez dodanie manganu tlenek żelaza redukuje się, a węglik łączy się z nim (okres nawęglania). Dla dokładnego wymieszania, podnosi się gruszkę i dmie bardzo krótko, następnie przechyla, płyn wlewa do formy, a z tej do kokil. Spalenie wynosi w gruszkach od 10--15%.

Proces Thomasa (zasadowy) wymaga żelaza o przybliżonym składzie chemicznym: 0,2—0,5% Si, 2—3% P, 1—2% Mn i 3—3,5% C. Przed wlaniem płynnego surowca dodajemy do gruszki wapno. Najpierw spala się krzem i mangan, przechodząc w szlakę, następnie węglik, a nakoniec fosfor i żelazo, przyczem tworzy się fosforan żelaza, który z wapnem zamienia się na $Ca_3(PO_4)$ i tlenek żelaza. Przechylając gruszkę wylewamy szlakę fosforyczną, a do płynu dodajemy żelaza zwierciadlanego, które jak poprzednio przytem chroni kwas fosforowy od redukcyi i żelazo od wchłonięcia P. Szlaka, którą otrzymujemy w procesie Thomasa zawiera 12 do 24% P_2O_3 i służy za nawóz sztuczny.

Dla przygotowania małej ilości szlaki do drobnych odlewów stalowych, używa się gruszek Tropenasa lub Robertsa, których szarża nie przewyższa dwóch ton.

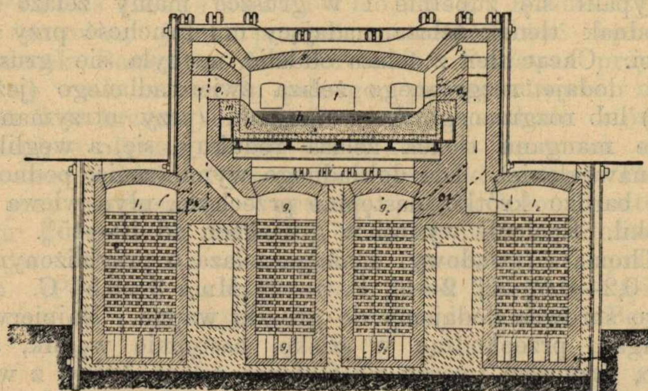
Zaprawa gruszek jest kwaśna. Używa się surowca o zawartości 3 do 4% Si. (Le Genie Civil, rok 1898 № 16, str. 256.)

III. Proces martenowski. Proces martenowski polega na stopieniu w kotlinie pieca płomiennego surowca ze starem żelaziwem (szmelcem). Ponieważ w piecu martenowskim potrzebna jest wysoka temperatura, zastosowane więc może być do niego tylko palenisko Siemensa. (Proces ten został wynaleziony w roku 1865 przez Martina i Siemensa).

Piec martenowski (ryc. 42) przedstawia kotlinę ułożoną z materyałów ogniotrwałych na płytach żelaznych, chłodzonych powietrzem lub wodą. Materyały ogniotrwałe mogą być kwaśne lub zasadowe; te ostatnie używa się do przerabiania surowca fosforycznego. W piecu najpierw rozpuszcza się surowiec, a następnie żelazo dodane jako odpadki lub stary materyał (szmelc). Stosunek między jednemi materyałami a drugiemi zależy od produktu jaki mamy otrzymać, powinien jednak być taki, by ogólna zawartość węglika zbliżoną była do zawartości tegoż w żelazie z pieca otrzymanego. Częściowe utlenianie pierwiastków obcych Mn, Si, C, P, następuje wskutek działania tlenu palących się gazów, ilość jego bywa często powiększana przez dodawanie do pieca rud żelaznych. Jeżeli w piecu martenowskim ma być przerabiany surowiec fosforyczny, to najpierw do pieca należy wprowadzić wapień. Z naszych krajowych rud wytapia się surowiec mar-

tenowski ze znaczną zawartością krzemu a niewielką fosforu. Dla przekonania się czy proces jest skończony zaczerpujemy z pieca trochę płynu, próbę po stwardnieniu odkuwamy młotem parowym, studzimy w wodzie i łamiemy lub gniemy. Po przełomie wnioskujemy czy szarża jest należycie wygotowana i czy żelazo jest żądanego gatunku. Piec martenowski przerabia naraz od 8 do 40 ton żelaza; jedna szarża trwa od 6 do 10 godzin. Najtańszym i najlepszym sposobem do przetapiania surowca na żelazo zlewne jest kombinowany proces martenowski i bessemerowski. Najpierw w gruszce

Ryc. 42.



Piec martenowski. *h* kotlina, *b* spodek z masy ogniotrwałej, *m* mur z cegły szamotowej, *t* drzwi robocze, *s* sklepienie. Do ogrzania gazu generatorowego i powietrza służą dwie pary komór l, g_1 i l_2' g^2. W przytoczonym przypadku na rycinie, przechodzi gaz przez gorącą komorę g, a powietrze przez gorącą komorę l_1; gaz i powietrze przechodzą kanałami o i p_1 do pieca, gdzie nad kotliną następuje spalenie. Po spaleniu ciepłe gazy kanałami p^2 i o^2 wchodzą do komór g i l, i cegłę ułożoną w kratkę nagrzewają. Gdy komory l i g ostygną, zmienia się kierunek gazów i powietrza, wtedy przechodzą one przez gorące komory g^2 i l^2, a nagrzewają chłodne g i l. Zmiany kierunków uskutecznia się przy końcu szarży co kilka minut, by możliwie wysoką temperaturę w piecu osiągnąć.

bessemerowskiej spala się krzem i pewna ilość węgla, następnie płyn przelany do pieca martenowskiego o zasadowej zaprawie, podlega tylko defosforyzacyi i odwęgleniu zupełnemu. Wobec pracy usilnej i skutecznej nad udoskonaleniem tego procesu znajduje on coraz szersze zastosowanie. Talbot w Ameryce obmyślił proces ciągły polegający na tem, że z pieca, w którym jest już gotowy do spustu płyn, tylko połowę metalu się odciąga, a do reszty dolewa płynnego surowca. Przez to piec pracuje bez przerwy, ciągle jest gorący, dolana surówka prędko się świeży (utlenia), a piec mniej się niszczy. System ten u nas zastosował i ulepszył inż. Surzycki.

Własności żelaza zlewnego.

Żelazo zlewne ma więcej dodatnich stron niż żelazo szwejsowe pod względem swej jednostajności, można go też używać do wyrobu szyn, belek i t. p. Zelazo zlewne natomiast trudniej daje się przekuwać i spajać niż szwejsowe, również wytrzymałość jego bywa osłabiona przez pęcherzyki, jakie się tworzą przy odlewaniu bloków; wtedy wytwarza się

gaz wodoru lub CO, przez działanie tlenku żelaza na węglik. Dla uniknięcia tworzenia się tlenku węgla dodajemy do żelaza glinu, który bardzo szybko pochłania tlen.

Inne gatunki żelaza.

Są inne gatunki żelaza; z nich dwa głośniejsze znajdują w technice szerokie zastosowanie, jest to 1) stal cementowa, 2) żelazo lano-kute.

S t a l c e m e n t o w a. Stal cementową otrzymuje się przez prażenie żelaza kutego z węglem drzewnym, co uskutecznia się w następujący sposób: kawałki żelaza szwejsowego kładzie się do wymurowanych skrzynek i przesypuje je sproszkowanym węglem drzewnym; skrzynki te grzeje się od paru dni do paru tygodni w jasno różowym żarze. Podczas żarzenia węglik przechodzi powoli w żelazo i na powierzchni tworzy powłokę twardą, stalową. Chcąc otrzymać produkt jednostajnie nawęglony, przetapia się sztabki w tyglach, lub szwejsuje razem i przekuwa. Jeżeli się nie chce nacementować czyli nawęglić całej powierzchni danego przedmiotu, to przykryć należy glinką ogniotrwałą punkty, które mają pozostać miękkiemi.

Ż e l a z o k u t o - l a n e. Proces ten jest wręcz przeciwny cementacyi, gdyż przez prażenie surowca z ciałami zawierającemi dużo tlenku żelaza np. rudami lub zendrą, część węglika zawartego w surowcu spala się na powierzchni przedmiotu odlanego z tegoż i przez odwęglenie nabiera własności żelaza t. j. daje się kuć i giąć. W tym celu używa się wyłącznie surowca białego, gdyż grafit znajdujący się w surowcu siwym, spala się jedynie w bezpośredniem zetknięciu z tlenkiem żelaza. Przedmioty odlane z surowca wkłada się w skrzynki murowane i obsypuje sproszkowaną rudą lub zendrą, następnie w specyalnych piecach praży do koloru jasno różowego przez trzy do czterech dni. Proces ten jest wtedy zupełny, gdy środek ciała odwęglanego stracił własności surowca, z którego był pierwotnie odlany.

Ołów.

Ołów znany był już w starożytności. Ateńczycy przetapiali obfitujące w srebro kruszce ołowiane Laurionu. Olbrzymie hałdy (zwały) żuzlów (szlak), które się w rezultacie tych robót nagromadziły, zawierają jeszcze 6—13% Pb i 0,004% Ag i są obecnie eksploatowane przez pewne towarzystwo francuskie. Na bardzo wielkie rozmiary rozwiniętą była produkcya ołowiu u Rzymian, którzy za czasów Pliniusza zatrudniali tą pracą 40.000 niewolników. Ołowiu używano w starożytności na rury wodociągowe (niebezpieczeństwo dla zdrowia stąd wynikające wówczas już było znane), na rozmaite naczynia, na kule pociskowe i na wyrób związków ołowianych.

Najważniejszym kruszcem ołowianym jest galena (błyszcz ołowiu) PbS, zawierająca zawsze srebro w ilości 0,001—1,0%, a pozatem Cu, Fe, Zn, Sb, As. Znajduje się ona na Szląsku Górnym (u nas w Olkuskiem i Kieleckiem), w saskich górach Kruszcowych, na Harcu, w prowincyi

nadreńskiej, w Stolbergu pod Akwizgranem, następnie zaś w Austryi, Anglii, Hiszpanii, Rosyi i w Ameryce Północnej. Z innych kruszców ołowianych w małych ilościach występują: anglezyt $PbSO_4$, ceruzyt $PbCO_3$ i piromorfit $3Pb_3(PO_4)_2 . PbCl_2$.

Ołów otrzymuje się wyłącznie tylko drogą suchą; do rafinowania ołowiu stosowaną bywa także droga mokra w połączeniu z elektrolizą. Główny materyał surowy przy otrzymywaniu ołowiu stanowi galena, z której metal ten wydobywa się według trzech rozmaitych metod: 1) przez prażenie i wzajemne oddziaływanie na siebie produktów prażenia, 2) przez prażenie i następującą redukcyę, 3) przez t. zw. robotę strącaną (robotę strącania).

Otrzymany ołów jest nieczystym ołowiem hutniczym (Werkblei), który musi być jeszcze rafinowaniu poddany.

I. Robota prażenia i wzajemnej reakcyi produktów jego polega na tem, iż PbO względnie zaś $PbSO_4$ i PbS przy wyższej temperaturze oddziaływają na siebie, wydzielając ołów i SO_2.

$$2PbO + PbS = 3Pb + SO_2$$
$$PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2.$$

Stosowną mieszaninę PbS, PbO i $PbSO_4$ otrzymuje się przez częściowe prażenie galeny. Aby przebieg reakcyi odbywał się w sposób należyty trzeba mieć do czynienia z galeną o procentowości wysokiej, wolną od SiO_2 i od większej domieszki siarczków innych metalów. Wobec krzemionki wytwarza się krzemian ołowiu, przeszkadzający reakcyi między PbS a PbO i $PbSO_4$, siarczki zaś metaliczne sprzyjają wytwarzaniu się zawierającego ołów kamienia.

Do otrzymywania ołowiu według tego procesu stosuje się zwykłe piece płomienne, w niektórych zaś okolicach nawet proste ogniska, które jednakże dają dość dużą stratę ołowiu i są mocno uciążliwe dla robotnikow.

Przy procesie karyntyjskim w użyciu są piece niewielkich rozmiarów o trzonie pochyłym; w piecach tych przy nizkiej temperaturze i stosunkowo dużym nakładzie czasu wypraża się naprzód rudę (170—200 kg) na PbO, PbS i $PbSO_4$. Następnie podnosi się temperaturę i przez mieszanie (okres mieszania) popiera się wzajemne na siebie tych ciał oddziaływanie. Ołów powstający skutkiem tego w stopionym stanie wypuszcza się. Następnie zapomocą dodanych węgli redukuje się pozostały PbO i $PbSO_4$ (okres wyciskania), przyczem PbO wydaje bezpośrednio metaliczny ołów, gdy tymczasem z $PbSO_4$ naprzód powstaje PbS i dopiero przez reakcyę między nim a PbO wytwarza się ołów. Ołów otrzymany przez wyciskanie jest jednak mniej czysty, gdyż przy tem wraz z nim wydzielają się także i inne metale. Pozostałości piecowe poddają się tłuczeniu i szlamowaniu, poczem ze świeżą rudą ponownie się przerabiają.

Przy procesie angielskim roboty prowadzi się na większą skalę (1000 kg rudy ołowianej) i w tempie bardziej szybkim. Na zaklęsłym trzonie dużego pieca płomiennego mocno rozgrzewa się rudę, prażąc ją przy otwartych drzwiczkach. Następnie po zamknięciu drzwiczek przez mocniejszy żar wytapia się część ołowiu i spuszcza się go do tygla upustowego. Pozostałość znowu się praży przy bardziej umiarkowanej temperaturze i dodaje się wapna, aby zapobiedz roztopieniu się ładunku (naboju), poczem znowu wywołuje się reakcyę między produktami prażenia i znowu od początku powtarza się te same operacye. Zawierające ołów

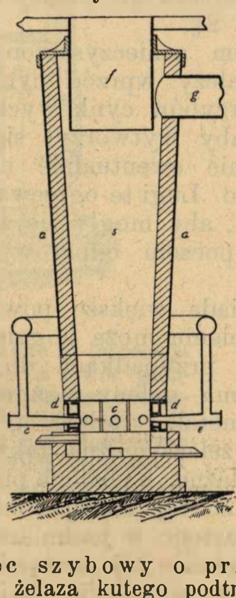
żuzle (szlaki) przerabiają się oddzielnie w ogniskach albo też w niewielkich piecach szybowych.

Przy procesie tarnowickim przerabia się wielkie ładunki (do 4000 kg wagi) w ten sam sposób, jak przy metodzie karyntyjskiej, tylko z pominięciem okresu wyciskania. Pozostałość piecową zawierającą jeszcze 40—50% ołowiu przetapia się w piecach szybowych, gdyż tutaj straty są mniejsze. Ołów otrzymany wyróżnia się swoją wielką czystością.

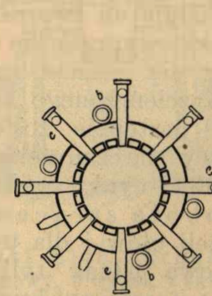
II. Robota prażenia i następnej redukcyi polega na wyprażaniu rud i następującem po niem wytapianiu otleniająco-rozpuszczającem. Do roboty tej nadają się wszystkie rudy ołowiane bez względu na ich domieszki. Osobliwie rudy obfitujące w krzemionkę, ziemiste i zanieczyszczone siarczykami innych metali wyłącznie tylko tą metodą na ołów przerabiać się dają.

Wyprażanie rud odbywa się w wielkich prażakach szuflowych; rudę zasypuje się w końcu tylnym i powoli przesuwa się ją do proga ogniowego, dokąd przybywa w stanie wyprażonym i mocno spieczonym (pożądanym dla następnej operacyi topienia). Dla wydalenia także siarki, która się jeszcze jako siarczan ołowiu znajduje, dodaje się częstokroć krzemionki w postaci kwarcu, która przy wywiązywaniu SO_3 przemienia siarczan ołowiu na krzemian. Tylko przy rudach ołowianych zanieczyszczonych miedzią pozostawia się w rudzie dostateczną ilość siarki, aby przy następnem odtleniającem topieniu módz otrzymać kamień, w którym się wszystka miedź skupi. Arsen i antymon podczas prażenia przeważnie się ulatniają. Wielkie ilości pyłu lotnego, zawierające 0,02% Ag, 10—25% Pb i 40—50% As_2O_3 chwyta się w odpowiednio urządzonych zagęszczalnikach.

Ryc. 43.



Ryc. 44.



Pilz'a piec szybowy o przecięciu okrągłem (piec Freiberski). *s* szyb, *a* płaszcz z żelaza kutego podtrzymywany przez słupy z żelaza lanego *bb*, *c* wolno stojąca zaprawa, *d* skrzynia do chłodzenia dolnej części zaprawy złożona z ośmiu oddzielnych części w kształcie odcinków koła, *e* dysze, *f* umieszczony w wylocie pieca cylinder blaszany służący do napełniania pieca, *g* rura do odprowadzania gazów.

Dla dokonania odtlenienia wyprażone rudy pokruszone na kawałki odpowiedniej wielkości po zmieszaniu ich z koksem poddają się topieniu w piecach szybowych (piecach wielkich). Jako roztopy stosuje się bogate tlenkiem żelazowym żuzle i prażone piryty, a także obfitujące w ołów tlenkowe produkty hutnicze (wrzuty ołowiane), które dzięki temu zarazem z pewnym pożytkiem przerabiać się dają. Przez działanie tlenku węgla i bezpośrednie zetknięcie z rozżarzonym węglem tlenek ołowiawy odtlenia się (redukuje się) na metaliczny ołów, siarczan ołowiu przechodzi w PbS i za sprawą tlenku żelazowego i węgla również rozkłada się, wydzielając ołów metaliczny (obok tworzącego się zarazem siarczku żelazawego). Krzemian ołowiu także zostaje przez FeO rozłożony i może się dalej na ołów odtleniać. Miedź przechodzi w części do ołowiu, w części zaś do kamienia wraz z FeS, gdy As i Sb z Ni i Co wytwarzają szpajzę. Do żuzla przechodzą Fe, Mn, ziemie alkaliczne, SiO_2 i t. d. Żuzel ten bezustannie odpływa z pieca. Ołów, kamień ołowiany i szpajzę spuszcza się do kotlin ruchomych (przewoźnych), gdzie te układają się według swego ciężaru właściwego (od spodu ołów, w środku szpajza, od góry kamień).

Do wytapiania ołowiu bardzo często stosowany bywa okrągły piec szybowy Pilz'a, przedstawiony na ryc. 43 i 44.

Kamień przerabia się na ołów i na miedź przez prażenie go w kilnach i ponowne przetapianie z dodatkiem zawierających ołów żuzlów (szlak) wielkopiecowych. Przytem ołów w bardzo znacznej części otrzymuje się w postaci metalu, a wraz z nim i srebro w szlace zawarte; żelazo przechodzi do żuzla i kamień teraz powstający jest bardziej w miedź zamożny. Operacya ta powtarza się, aby w końcu otrzymać kamień miedziany, zawierający 30—40% miedzi, który przetapia się na miedź w sposób wskazany w rozdziale o miedzi.

Żuzle, które się przytem wydzielają, dodawane bywają do nowych operacyj topienia dopóty, póki ich zawartość srebra nie obniży się poniżej 0,001%, a ich zawartość ołowiu nie spadnie na 2%.

Z kruszców ołowianych mocno cynkiem zanieczyszczonych przed poddaniem ich topieniu w wielkich piecach należy wprzód cynk usunąć, albowiem powoduje on tworzenie się t. zw. grzybów cynkowych. Dlatego też kruszce takie wypraża się w ten sposób, aby wytworzył się siarczan cynku, dający się usunąć przez wyługowanie ewentualnie nawet przy zastosowaniu rozcieńczonego kwasu siarczanego. Ługi te ogrzewa się przez dłuższy czas i następnie zostawia w spokoju, aby mogły się z nich wydzielić zasadowy siarczan żelaza, gips i t. d.; poczem odparowywa się je i daje siarczanowi cynku wykrystalizować.

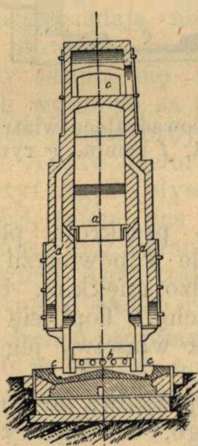
III. R o b o t a s t r ą c a n a. Żelazo posiada większe powinowactwo do siarki, aniżeli ołów i dla tego też przy topieniu może je galenie odbierać. Robota owa jednak tylko w rzadszych przypadkach do otrzymywania ołowiu stosowaną bywa. Wymaga ona galeny możliwie najbardziej wolnej od domieszki siarczków obcych metali. Roboty tej dopełnia się w piecach szybowych. Zamiast drogiego żelaza można także w charakterze topników stosować tlenkowe rudy żelazne, wypalone piryty, żuzle bogate żelazem, wyprażony kamień ołowiany od tej samej roboty; gdyż wszystkie te materwały za sprawą koksu zawartego w nadmiarze redukują się na żelazo metaliczne. Ponieważ przy robocie tej mogą się tworzyć zamrozy żelazne (t. zw. wilki żelazne), przeto do wykonywania jej wybiera się piece czerpakowe takie, jak np. piec Raschette'a, użyty po raz pierwszy w Altenau (ryc. 45), albo też jak Clausthalski piec okragły (ryc. 46).

W piecach tych żuzel odpływa bezustanku, ołów zaś i kamień ołowiany zebrane w czerpaku wypuszcza się od czasu do czasu do kotliny spustowej. Jak powiedziano wyżej kamień ołowiany, w którym się skupia w postaci siarczków wszystko żelazo, a także miedź zawarta w rudzie, poddaje się prażeniu (SO_2 służy do fabrykacyi H_2SO_4) i używa się do nowych operacyi. Skutkiem tego zawartość miedzi coraz bardziej wzrasta, aż w końcu otrzymać można kamień miedziany.

Z powodu wysokiej temperatury, niezbędnej do reakcyi, straty ołowiu przy robocie strącanej są dość znaczne. Znacznym jest także rozchód materyału palnego. Za to z drugiej strony żuzle przy tym procesie otrzymywane zawierają bardzo mało ołowiu, a kamień ołowiany może być częściej napowrót do roboty użyty.

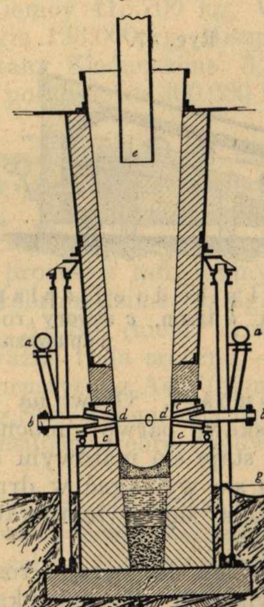
Tlenkowe rudy i produkty hutnicze dają się przerabiać (na ołów) w piecaah szybowych z dodatkiem koksu i odpowiednich wytwarzających żuzel (szlakę) roztopów.

Ryc. 45.



Piec Raschette'a (stosowany w Altenau). *a* otwór gichtowy, *bb* formy, *cc* dwa czerpaki, *dd* kanały przeznaczone do odprowadzania par ołowianych z miejsc roboczych do komór *e*, w których osiada pył lotny.

Ryc. 46.



Clausthalski piec okrągły. *a* główny przewód wiatrowy, *b* dysze, *c* skrzynki do chłodzenia dolnej części pieca, *d* cztery formy chłodzone wodą, *e* rura odprowadzająca gazy z pieca do komór, w których zbiera się pył lotny; *f* kamień spodkowy, ponad którym znajduje się płyta z żelaza lanego, a na niej kolejno idące warstwy żuzla, gliny, cegieł, kwarcu, pokryte właściwym spodkiem ubitym z mieszaniny gliny piaszczystej i rozdrobionego koksu, *g* kotlina spustowa (tygiel spustowy).

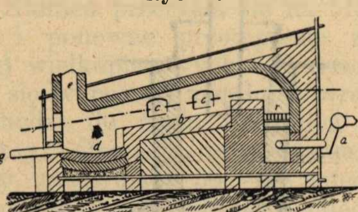
Ołów surowy, t. zw. ołów hutniczy (Werkblei), otrzymany zapomocą rozmaitych powyżej wspomnianych operacyi zawiera częstokroć w postaci

zanieczyszczeń cały szereg rozmaitych pierwiastków jak Cu, Zn, Ni, Fe, Bi, Sn, S, As, Sb, a zwykle także i srebro. Musi zatem być poddany rafinowaniu, choćby dla tego, aby wydobyć z niego srebro. O tej rafinacyi ołowiu hutniczego będzie mowa później przy srebrze. Metodę elektrolityczną obmyślił Tommasi.

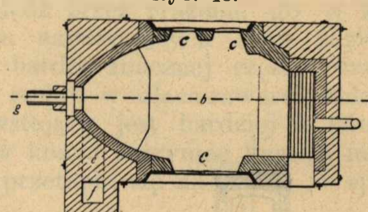
Od miedzi ołów hutniczy prawie zupełnie oczyścić się daje przez prosty proces odtapiania w piecach płomiennych o pochyłym trzonie (patrz Freiberski piec do odtapiania ryc. 47 i 48). Miedź stopiona z pewną ilością ołowiu pozostaje na trzonie w postaci t. zw. „cierni odtopionych“ (Saigerdörner), ołów zaś spływa do czerpaka. Oprócz miedzi dają się w ten sposób równocześnie usunąć z ołowiu także Co, Ni, As i S.

Dla oddzielenia bizmutu od ołowiu (patrz kupelowanie) Borchers zaproponował metodę elektrolityczną, polegającą na tem, iż przy elektrolizie roztopionej mieszaniny chlorków sodu i potasu z użyciem za anod stopionego, zawierającego bizmut ołowiu, przy odpowiedniej gęstości prądu rozpuszczać się będzie tylko ołów i wydzieli się w czystej postaci na katodzie.

Ryc. 47.



Ryc. 48.



Freiberski piec do odtapiania. *r* ruszt, *a* rura doprowadzająca wiatr dolny (podrusztowy), *b* trzon, *c* otwory robocze, *d* czerpak, *e* wylot, *f* komin, *g* rynna do wypuszczania ołowiu z czerpaka.

Własności. Ołów na powierzchni świeżego przekroju posiada szaro-niebieskawą barwę i mocny blask metaliczny, ale w powietrzu bardzo szybko staje się matowym (śniedzieje). Jest bardzo miękkim, brudzi papier, daje się wyciągać w druty i walcować na blachę. Topi się przy 334° i ulatnia się w temperaturze wysokiej. Ciężar właściwy jego jest równy 11,4.

Ołów służy do wyrobu rozmaitych aparatów i sprzętów, do budowy komór ołowianych dla fabrykacyi kwasu siarczanego, do oprawy szyb okiennych, wyrobu rur, zalewania haków i klamr w kamieniach i do wytwarzania aliażów takich, jak metal czcionkowy 60 Pb, 25 Sb, 15 Sn (wyróżniający się wielką twardością), śrót z 0,2—0,35% As. Używa się przy otrzymywaniu złota i srebra; wreszcie stosuje się do wyrobu rozmaitych soli ołowianych i innych związków ołowianych.

Statystyka. W r. 1900 wyprodukowano ogółem około 800.000 ton ołowiu. Największej jego ilości mianowicie 228.500 t. dostarczyły Stany Zjednoczone, dalej zaś wytworzyła Hiszpania 154.600 t., Niemcy 121.000 t., Meksyk 90.000 t., Australia 66.000 t.

Ołów jest jednym z najtańszych metali, cena 100 kg wynosi dzisiaj około 22 marek.

Srebro.

Srebro jest jednym z tych metalów, które od bardzo dawna znane były ludzkości. Z powodu swojej pięknej barwy wcześnie już stosowane było do wyrobu rozmaitych przedmiotów służących do ozdoby. Oddawna także bito z niego monetę. Od czasu odkrycia Ameryki produkcya srebra zaczęła gwałtownie wzrastać, a w miarę owego wzrostu stale zaczęła spadać cena tego metalu, co się zwłaszcza na niemieckich hutach srebrnych w nader niekorzystny sposób odbiło. Jeszcze w początkach siódmego lat dziesiątka wieku ubiegłego 1 kg srebra kosztował 180 marek, dzisiaj zaś za tę samą ilość płaci się zaledwo 65—65 marek; ponieważ stosunek między wartościami srebra i złota stał się bardzo niepewnym, w bardzo wielu krajach waluta srebrna została zarzuconą.

Produkcya. Całkowita produkcya srebra w r. 1900 wynosiła 5,703.400 kg. Z liczby tej wytworzyły Niemcy 415.700 kg, Wielka Brytania 256.000 kg, Francya 85.000 kg, Belgia 123.000 kg, Hiszpania i Portugalia 99.900 kg, Włochy 31.200 kg, Stany Zjednoczone 3,310.000 kg, Meksyk 753.000 kg, Ameryka środkowa i południowa 300.000 kg, Ausralia i Japonia 55.600 kg.

Rudy srebrne. Największe znaczenie dla sprawy otrzymywania srebra posiadają nie tyle właściwe rudy srebrne, ile zawierające srebro rudy ołowiane, miedziane, cynkowe i inne. Przy przetapianiu rud takich srebro skupia się w wydzielających się odnośnych metalach, dając się z nich wydobyć za pomocą odpowiednich procesów rafinacyjnych. Z właściwych rud srebrnych wymienić można: srebro rodzime, amalgamat srebra, hesyt Ag_2Te (telurek srebra), dyskrazyt Ag_2Sb (niem. Antimonsilber), argentyt Ag_2S (błyszcz srebra) — bardzo ważna ruda srebrna, — pirargiryt Ag_3SbS_3 (niem. das dunkle Rotgültigerz), prustyt Ag_3AsS_3 (niem. das lichte Rotgültigerz), stefanit $5Ag_2S + Sb_2S_3 = Ag_5SbS_4$ (niem. das Sprödglaserz), kerargiryt AgCl (także AgBr i AgJ, Hornsilber, srebro rogowe), wreszcie zawierające srebro rudy szare (Fahlerze).

Srebro otrzymuje się zarówno drogą suchą, jak mokrą. Ten ostatni sposób w czasach nowszych stosowany bywa w coraz bardziej wzrastającej mierze, ponieważ prędzej prowadzi do celu i połączony jest z większą wydajnością srebra.

Droga sucha.

Wszystko bez wyjątku otrzymywane drogą suchą srebro zostaje naprzód zebranem w ołowiu, który z łatwością tworzy aliaż ze srebrem i daje się napowrót ze stopu tego usuwać przez proste kupelowanie (obrabianie w stanie stopionym za pomocą utleniającego strumienia powietrza). Postępowanie to racyonalnem jest zwłaszcza przy przerobie zawierających srebro rud ołowianych. Mając do czynienia z rudami zawierającemi miedź, można srebro nagromadzać w kamieniach lub szpajzach. Wydzielenie srebra staje się trudniejsze im większą jest zawartość miedzi, z którą srebro aliaż tworzy. W tym szczególnym przypadku najodpowiedniejszem okazuje się stosowanie elektrolitycznej rafinacyi miedzi.

Przy przerabianiu srebrodajnych rud ołowianych srebro w przeważnej części skupia się w ołowiu hutniczym (Werkblei). Mając do czynienia z właściwemi rudami srebrnemi lub ze srebrodajnemi rudami miedzianemi, poddaje się tego rodzaju rudy ekstrakcyi zapomocą ołowiu metalicznego albo też przetapia się je z zawierającemi ołów roztopami. Srebro rodzime stapia się w tyglach grafitowych z niezbędną ilością ołowiu lub tlenku ołowiawego za dodaniem środków roztopowych i trochy żelaza (w celu odsiarczenia siarczku srebra) W obu przypadkach srebro wchodzi w ołów. Bogate rudy srebrne: pirargiryt, prustyt, argentyt (a także siarczek srebra otrzymywany przy procesach Patera i Russela) miesza się (zarabia się) ze znajdującym się w piecu kupelowym (odciągalnym) roztopionym ołowiem (napawanie — Eintränken) i wdmuchuje się powietrze w celu utlenienia ołowiu. Według następujących równań tworzy się przytem srebro metaliczne pochłaniane przez ołów:

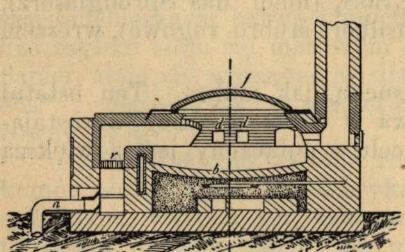
$$Ag_2S + Pb = 2Ag + PbS.$$

$$Ag_2S + 2PbO = 2Ag + 2Pb + SO_2.$$

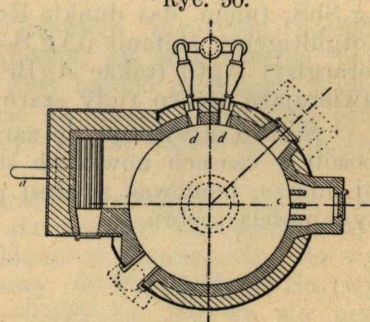
(Siarczek i tlenek ołowiawy działają na siebie wzajemnie, wytwarzając ołów metaliczny). Zawartość arsenu i antymonu uchodzi przy napawaniu w postaci arsenianu i antymonianu ołowiu. Rudy o mniejszej zawartości srebra przetapia się jednocześnie z rudami ołowianemi i wrzutami ołowianemi na ołów hutniczy, ewentualnie można także zgromadzić naprzód srebro w kamieniu surowym i po wyprażeniu tegoż kamienia przetapiać go z rudami ołowianemi.

O d d z i e l a n i e o ł o w i u. Jeżeli zawartość srebra w ołowiu hutniczym jest dostatecznie wielka (powyżej 0,03—0,2% — ołów bogaty, ołów wart kupelowania), to ołów taki poddaje się procesowi kupelowania (odciągania); w przeciwnym razie trzeba go wprzód w srebro wzbogacić (patrz niżej).

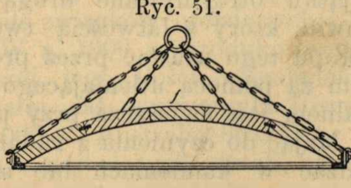
Ryc. 49.



Ryc. 50.



Ryc. 51.



L a u t e n t h a l s k i p i e c k u p e l o w y (odciągany). *r* ruszt, *a* rura doprowadzająca wiatr dolny pod ruszt, *b* trzon nieruchomy, stały, *c* kanał wylotowy, *d* otwory przez które puszcza się wiatr służący do utleniania ołowiu, *f* ruchoma pokrywa (sklepienie, hełm).

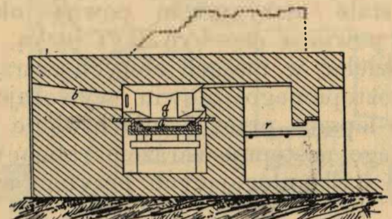
Kupelowanie (odciąganie w ogniu srebra od ołowiu) polega na utleniającem topieniu ołowiu hutniczego i opiera się na tym fakcie, że przy wyższej temperaturze nie srebro a tylko ołów z tlenem łączyć się będzie. Czynności tej dokonywa się w piecu kupelowym (odciagalnym), który jest rodzajem pieca płomiennego zaopatrzonego w miechy. W metalurgii rozróżnia się angielski i niemiecki proces kupelacyjny.

Przy niemieckim procesie kupelacyjnym stosuje się trzon stały, nieruchomy (ryc. 49—51) wyłożony masą wapienno-marglową, której tlenek ołowiawy (glejta) nie rozjada, a tylko w jej pory wsiąka. Trzon ten jest kształtu nieckowatego, przykryty pokrywą kształtu jarmułki (hełmem), łańcuchami do żórawia przymocowaną. Na trzonie tym umieszcza się całą naraz ilość ołowiu hutniczego (Werkblei), który ma być kupelowaniu poddany; roztapia się go, usuwa wydzielające się na powierzchni masy stopionej zanieczyszczenia złożone z Cu, Sn, Zn, Fe, Pb i ich tlenków i wreszcie wpuszcza się wiatr.

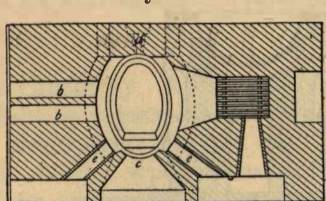
Wiatr ten wpada na powierzchnię stopionego ołowiu i wywiera energiczne utleniające działanie. Najpierw wydzielają się arsen i antymon w postaci arsenianu, względnie zaś antymonianu ołowiu (żółte i czarne „obstrychy“ albo szumowiny); następnie powstaje czysty tlenek ołowiawy, glejta, w stanie stopionym. Glejcie tej daje się odpływać nazewnątrz i w tym celu w trzonie pieca koło otworu roboczego wygrzebuje się rowek (rynienkę), której poziom przypada na równi z poziomem stopionego ołowiu. W miarę postępu kupelacyi rynienka ta musi być coraz bardziej pogłębianą. Temperatura kąpieli, wynosząca z początku 800°, w czasie procesu kupelacyjnego podnosi się aż do punktu topliwości srebra (1000°).

Stopień oddzielenia srebra od ołowiu nie jest bynajmniej bezwzględnie dokładnym. Wprawdzie zrazu odchodzi glejta niemal zupełnie srebra pozbawiona. Im bardziej jednakże wzrasta w ołowiu zawartość srebra, tem więcej go pochłania odchodząca glejta. Glejtę taką przeto trzeba znowu na srebronośny

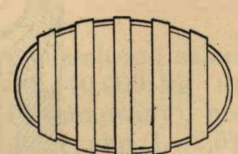
Ryc. 52.



Ryc. 53.



Ryc. 54.



Angielski piec kupelowy (odciągalny). *r* ruszt, *a* trzon (zwany testem), który można wymieniać, *b* kanały wylotowe, *c* otwory robocze, *d* przewód doprowadzający wiatr z miechów, *e* kanał do wpuszczania ołowiu. Ryc. 54 pierścień testowy (na którym ubija się trzon).

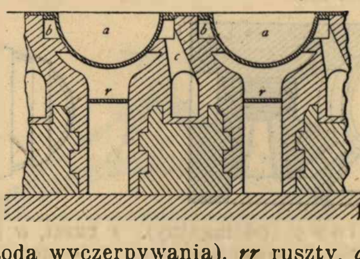
ołów przetopić; używa się jej także w charakterze roztopu (ołowiany wrzut) przy otrzymywaniu srebra względnie zaś ołowiu. Skoro już prawie wszystek ołów zostanie utlenionym, na powierzchni pozostałego na trzonie metalu występuje żywa gra barw znana pod nazwą zerkania albo błyskania srebra. Wtedy przerywa się proces kupelacyjny i przez skrapianie zimną wodą studzi się srebro póki nie skrzepnie. Otrzymane w sposób taki jeszcze nieczyste t. zw. srebro błyskowe wyjmuje się z pieca i poddaje się rafinacyi.

Jeżeli ołów hutniczy zawiera bizmut, to proces kupelacyjny przerywa się, gdy jeszcze około 20% niezmienionego Pb pozostało i doprowadza się tenże proces do końca w osobnym piecu kupelowym. Powstającą przytem obciążoną bizmutem glejtę przerabia się na bizmut. Angielska metoda kupelowania różni się od niemieckiej tem, iż w używanych przy niej piecach trzon może być wymieniany, a sklepienie pieca jest stałe, nieruchome. Po ukończeniu kupelacyi jednego naboju wkłada się do pieca nowy trzon t. zw. test i wpuszcza się nań ołów stopiony w osobnym kotle (patrz ryc. 52—54).

Wzbogacenie ołowiu hutniczego (Werkblei) w srebro. Ołów, którego nieopłaca się kupelować musi być wprzód przed poddaniem go temu procesowi wzbogaconym w srebro zapomocą procesów Pattinsona i Parkesa.

Pattynsonowanie opiera się na wykrytym przez Pattinsona fakcie, że przy powolnem stygnięciu aliażu ołowiu ze srebrem, o niewielkiej zawartości tego ostatniego metalu, ołów uboższy w srebro wydziela się w kryształach, gdy tymczasem ołów bogatszy srebrem pozostaje jeszcze w stanie stopionym. Jeżeli oddzieli się kryształy od masy stopionej (zwanej ługiem) i będzie się powtarzać to samo postępowanie z ołowiem obu otrzymanych w ten sposób porcyi, to w końcu będzie można otrzymać z jednej strony ołów bardzo w srebro ubogi—ołów handlowy (zawierający około 0,001% Ag), z drugiej zaś strony ołów bogaty, który opłaci się kupelować — o zawartości 0,5 — 1,5, a nawet 2,5% Ag. Ważną jest rzeczą umieć stale utrzymywać pewną określoną temperaturę; przedewszystkiem nie powinna ona być zbyt nizką, inaczej bowiem kryształy będą się wydzielać w masach zbitych zatrzymujących ług macierzysty. Stygnięcie roztopionego ołowiu wywołuje się przez skrapianie go wodą albo też—co lepsze—przez wdmuchiwanie pary wodnej (proces Rozan'a), skutkiem czego następuje zarazem rafinacya ołowiu hutniczego, który pozbywa się Zn i Sb, ulegających przytem utlenieniu.

Ryc. 55.



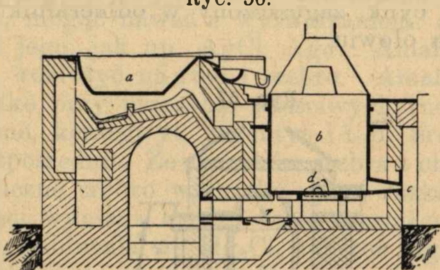
Kotły Pattisona (metoda wyczerpywania). *rr* ruszty, *aa* kotły, *b* kanały ogniowe, *c* kanał dymowy.

Przy pattynsonowaniu można postępować w sposób dwojaki; albo wyczerpuje się utworzone kryształy ołowiu zapomocą podziurawionych na kształt sita łyżek (metoda wybierania, wyczerpywania), albo też spuszcza się ołów, który jeszcze płynnym pozostał (metoda spustowa). W pierwszym przypadku stosuje się większą liczbę kotłów. Ołów roztapia się w jednym ze środkowych kotłów, kryształy przekłada się do najbliższego kotła po jednej stronie, a ług maciczny do sąsiedniego kotła po drugiej stronie, powtarzając w dalszym ciągu też same operacye (ryc. 55). Przy metodzie spuszczania używa się tylko 2 kotłów umieszczonych jeden nad drugim; ług spływa do kotła stojącego na dole (ryc. 56).

Proces Pattinsona jest bardzo kosztowny z powodu drogiej robocizny i dużego rozchodu paliwa; proces ten wymaga rafinowanego ołowiu hutniczego (Werkblei), daje duże straty, odznacza się swoją wielką złożonością. Dlatego też w bardzo wielu razach został wyparty przez proces Parkesa; korzystniejszym jest on tylko przy przerabianiu zawierającego bizmut ołowiu. Bizmut bowiem przy pattynsonowaniu zbiera się w ołowiu bogatym (który musi być jeszcze kupelacyi poddany), a przy procesie Parkesa pozostaje w ołowiu ubogim, pogarszając tylko jego własności.

P r o c e s P a r k e s a, ze strony teoretycznej już w r. 1842 przez Karstena przedstawiony, a w r. 1850 przez Parkesa praktycznie zastosowany, polega na większem powinowactwie cynku do srebra i na niewielkiej rozpuszczalności cynku w ołowiu. Jeżeli do stopionego srebronośnego ołowiu przy temperaturze wyższej od punktu topliwości cynku wprowadzi się pewną ilość tego metalu i masę dokładnie wymiesza, wtedy wszystko srebro zostanie przez cynk pochłonięte, a utworzony aliaż cynku ze srebrem przy powolnem stygnięciu wypłynie na powierzchnię, zbierając się na niej jako t. zw. piana cynkowa. Złoto i miedź znajdujące się w ołowiu wcześniej jeszcze od srebra łączą się z cynkiem.

Ryc. 56.



A p a r a t P a t t i n s o n a - R o z a n a. *a* kocioł do roztapiania ołowiu, *b* kocioł, w którym odbywa się krystalizacya, *c* rura, przez którą wpuszcza się parę, *d* otwór spustowy, *r* ruszt.

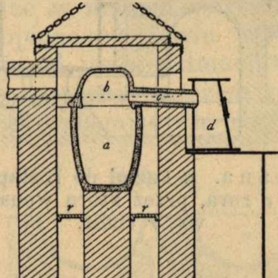
Ołów hutniczy, który się tą metodą odsrebrzać zamierza, roztapia się w kotłach z żelaza lanego w ilości 20.000—40.000 kg naraz; poczem zbiera się zanieczyszczenia (t. zw. Schlicker—szumowiny), podnosi się temperaturę do 500° i wprowadza potrzebną ilość cynku (1—2,5% odpowiednio do zawartości srebra) w 3 porcyach. Za dodaniem pierwszej niewielkiej porcyi wydziela się złoto i miedź wraz z cząstką srebra (złota albo miedziana piana, przerabiana na srebro złociste); po usunięciu powyższej wydzieliny znowu się podnosi temperaturę i dodaje drugą porcyę, wskutek

czego otrzymuje się t. zw. pianę bogatą. Piana cynkowa, powstająca po dodaniu trzeciej porcyi cynku zawiera już tylko niewielką ilość srebra i stosuje się z powrotem do ponownych operacyi. W sposób takowy doprowadza się odsrebrzenie ołowiu aż do 0,001% pozostającej w nim zawartości srebra. Zato jednak pozostały ołów zawiera 0,6—0,7% cynku, od którego wyzwolonym być może przez wdmuchanie pary wodnej ($Zn + H_2O = ZnO + H_2$). Przez wdymanie (puszczanie) powietrza na powierzchnię roztopionego w piecu płomiennym, zanieczyszczonego cynkiem, ołowiu można także usunąć cynk pospołu z arsenem i antymonem, przyczem jednak traci się trochę ołowiu.

Tak więc prawie wszystko srebro skupia się w tym razie w pianie bogatej, zawierającej jednakże jeszcze bardzo dużo mechanicznie domieszanego ołowiu. Ołów ten usuwa się przez odtapianie (aussaigern), dodając go z powrotem do masy odsrebrzanej za pomocą cynku. Pozostaje się trudnotopliwa piana bogata, którą można w rozmaity sposób na ołów bogaty przerabiać. Osobliwego znaczenia nabrała metoda Cordurie'go, według której cynk usuwa się przez wdymanie przegrzanej pary wodnej do piany rozżarzonej aż do czerwoności. Parę wodną wprowadza się przez zgiętą rurę sięgającą prawie aż do samego dna; aby zapobiedz wybuchom (eksplozyom), któreby mógł powodować wytwarzający się wodór, przykrywa się kocioł hełmem z blachy żelaznej, a gazy pospołu z uchodzącym wraz z niemi zawierającym tlenek ołowiawy tlenkiem cynku przez szeroką rurę odprowadza się do komór (izb), w których osiada pył lotny. W kotle pozostaje srebronośny ołów, który już można poddawać kupelacyi. Tlenek cynkowy przez traktowanie go kwasem siarczanym przekształca się w siarczan cynku, pozostały zaś $PbSO_4$ przerabia się w piecu kupelowym.

Przez destylacyę można także wydalać cynk z bogatej piany. Czynność ta za dodaniem węgla drzewnego odbywa się w dużym tyglu grafitowym (patrz ryc. 57). W tyglu tym pozostaje się ołów bogaty. Zawierający trochę srebra cynk, zagęszczony w odbieralniku, używa się napowrót do odsrebrzania ołowiu.

Ryc. 57.



Destylacya szlamu cynkowego. *a* tygiel grafitowy przykryty hełmem, *b* dającym się zdejmować, *c* rura do odprowadzania pary cynkowej, *d* odbieralnik, *r* ruszt.

Metoda Parkesa została w korzystny sposób zmodyfikowaną przez Rösslera i Edelmanna. Modyfikacya ta polega na wprowadzaniu do stopionego ołowiu hutniczego cynku zawierającego glin (0,1%), przez co nie-

mal całkowicie unika się tworzenia tlenków, które tak utrudniają przerabianie piany cynkowej. Otrzymana piana cynkowa przez odtapianie może być prawie zupełnie uwolnioną od ołowiu, zawierając wtedy około 30—40% Ag i dając się z powodzeniem przerabiać elektrolitycznie. Srebro zbiera się w szlamie anodowym, cynk zaś wydziela się na katodzie w stanie niemal chemicznie czystym.

Rafinacya (oczyszczanie) srebra surowego. Srebro, którego dostarcza proces kupelacyjny, zawiera zwykle jeszcze 4—8% miedzi, bizmut i inne metale. Od domieszek tych uwalnia się je przez szczerzenie, które polega na przetapianiu srebra surowego (t. zw. „skóry ołowianej“, niem. Bleileder) z dodatkiem saletry, albo też na topieniu go w strumieniu powietrza w celu utlenienia zanieczyszczeń. Odbywa się to w tyglach, albo w małych piecach płomiennych. Tygle z grafitu lub z żelaza mogą zmieścić w sobie aż do 180 kg poddawanego topieniu metalu, który oczyszcza się przy pomocy dodawanej saletry i boraksu. W wielkim przemyśle srebro szczerzone jest w piecu płomiennym zapomocą wdymanego powietrza, na trzonie wyłożonym popiołem kostnym albo marglem, w który wsiąkają tlenki ołowiu i bizmutu. Rafinacya jest ukończoną, gdy próbka poddanego jej metalu posiada czysto białą barwę i ujawnia charakterystyczną dla czystego srebra własność wydzielania w swoisty sposób przy zastyganiu pochłoniętego w czasie topienia tlenu (Spratzen); wówczas srebro odlewa się w formy. Złoto, znajdujące się w srebrze surowem, przechodzi także do srebra szczerzonego i może być z niego wydzielonem tylko zapomocą osobnych procesów rafinacyjnych.

Droga mokra.

Otrzymywanie srebra drogą mokrą obejmuje sobą procesy amalgamacyi i ługowanta.

Procesy amalgamacyi. Rtęć metaliczna z wielką łatwością łączy się ze srebrem, mogąc nawet z wytwarzaniem amalgamatu rozkładać niektóre związki jego, jak np. AgCl, AgJ. Amalgamat przez prostą destylacyę daje się rozłożyć na rtęć i srebro. Amalgamacyę stosuje się prawie wyłącznie tylko przy przerobie właściwych rud srebrnych takich jak np. srebro rodzime, kerargiryt, argentyt i t. d. Srebro rodzime rozpuszcza się w rtęci bezpośrednio. Ze związków srebra z chlorowcami i z siarką należy wprzód metaliczne srebro wydzielić, gdyż rozkład ich pod wpływem samej tylko rtęci wymaga bardzo wiele czasu i połączony jest z dużą stratą rtęci skutkiem tworzenia się Hg_2Cl_2 lub też HgS. W Europie procesy amalgamacyi niemal zupełnie ustąpiły miejsca procesom odbywającym się na właściwej drodze mokrej (w ściślejszem tego wyrażenia znaczeniu). Natomiast w krajach poza europejskich posiadają one jeszcze wielkie znaczenie, gdyż około $^3/_4$ wszystkiego wyprodukowanego na ziemi srebra według takich właśnie metod wytwarzanych bywa. Amalgamacya daje wprawdzie dużą oszczędność na paliwie, ale jest kosztowną z powodu zachodzącego przy niej zużycia Hg i innych chemikaliów, jak np. $CuSO_4$, NaCl, traconych bezpowrotnie.

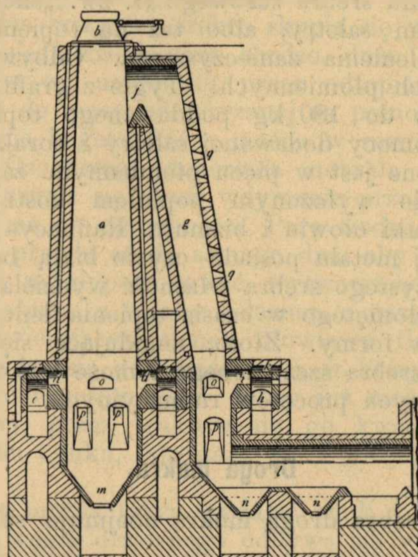
W otrzymywaniu srebra przez amalgamacyę można rozróżniać następujące poszczególne metody:

I. Europejska amalgamacya w beczkach stosowana bywa przeważnie do przerobu pirytowych rud zawierających srebro. Najpierw przez wyprażanie takich rud z NaCl zawarte w nich srebro przeprowadza

się w AgCl. Wyprażanie to odbywa się w obrotowym piecu Brücknera, albo w piecu Stetefelda (ryc. 58).

Wyprażona ruda z dodatkiem wody i żelaznych kul umieszczoną zostaje w obracających się beczkach żelaznych, w których ulega dokładnemu wymieszaniu. Przytem AgCl rozpuszczający się w NaCl redukuje się na srebro metaliczne. Następnie dodaje się rtęci i utrzymuje się beczki w ruchu obrotowym dopoty, póki srebro nie zostanie przez rtęć pochło-

Ryc. 58.



Piec prażalny (prażak) Stetefeldt'a. *a* szyb, przez który spada mieszanina soli i rudy sproszkowanej, znajdująca się w mechanicznym przyrządzie zadawczym *b*; *c* paleniska rusztowe, z których gazy paleniskowe dostają się do szybu przez otwory *dd*, gdy jednocześnie powietrze wchodzi przez otwory *ee*. Gazy, unoszące ze sobą wiele materyału przedostają się przez *f* do kanału pochyłego *g*, opatrzonego paleniskiem rusztowem *h*. Przez *i* wchodzą gazy paleniskowe, przez *k* — powietrze. Uniesiony przez gazy materyał osiada w komorze *l* i w przyległych kanałach przeznaczonych do chwytania pyłu lotnego. Prażonkę zbierającą się w *m* i w *nn* od czasu do czasu wypuszcza się do podstawionych wagoników. Otwory *o* i *p* służą do oczyszczania, ewentualnie zaś do doprowadzania powietrza. Otwory *qq* w kanale *g* służą do spychania (przywierających do ścian) mas zsiąkniętych.

niętem. Naówczas oddziela się amalgamat od masy niezmienionej i przerabia się go na srebro. W analogicznym procesie Reese-Rivera, będącym w powszechnem użyciu w Stanach Zjednoczonych, beczki zastąpione zostały żelaznemi panwiami (patrz ryc. 59).

II. Amerykańska amalgamacya w kupach (albo proces „patio“) dziś jeszcze jest w użyciu w Meksyku, w Peru, w Chili. Według metody tej przerabiane być mogą rudy zawierające srebro w stanie rodzimym albo w postaci siarczku, nigdy zaś rudy, w których metal ten znajduje się pod postacią sulfosoli albo chlorków. Najpierw w t. zw. arrastras—młynach bardzo pierwotnej konstrukcyi—miele się rudy na delikatny proszek i umieszcza się w kupach na dziedzińcu — patio — przeznaczonym do odbywania się amalgamacyi. Następnie zmieloną rudę w stanie wilgotnym

starannie miesza się zrazu z solą kuchenną albo też z uchlorzająco wyprażonym chalkopirytem (t. zw. magistralem) Mieszanie odbywa się zapomocą deptania, a czynność ta wykonywana jest przez ludzi albo przez muły. Po dostatecznie długiem działaniu dodanych do rudy substancyi dodaje się potrzebną ilość rtęci i przerabia się masę dopóty, póki nie nastąpi całkowita amalgamacya. Utworzony amalgamat oddziela się od pozostałości przez szlamowanie.

Procesy chemiczne zachodzące podczas amalgamacyi amerykańskiej polegają na działaniu wytwarzającego się z siarczanu miedzi i soli kuchennej $CuCl_2$ na Ag i Ag_2S, wskutek czego powstają AgCl, Cu_2Cl_2, CuS i miedź metaliczna. Utworzony chlorek srebra z nadmiarem rtęci rozkłada się na Hg_2Cl_2 i amalgamat srebra $2CuCl_2+2Ag=Cu_2Cl_2+2AgCl$. $Ag_2S+CuCl_2=2AgCl+CuS$. $Ag_2S+Cu_2Cl_2=2AgCl+CuS+Cu$. $2AgCl+4Hg=Ag_2Hg_2+Hg_2Cl_2$. Proces „patio“ zatem połączony jest ze stratą dużej ilości użytej rtęci, a nadto pozwala otrzymać tylko część zawartego w przerabianej rudzie srebra.

Oprócz dwóch powyżej opisanych są jeszcze i inne procesy amalgamacyjne, a mianowicie proces Kröhnkego, proces Washoe, amalgamacya w młynach, proces Franckego i amalgamacya w kotłach.

Proces Kröhnkego prowadzi się w obracających się beczkach przy użyciu gorącego roztworu chlorku miedziawego i chlorku sodu, pod wpływem którego rozkładają się nawet pirargiryt i prustyt. $2Ag_3SbS_3+Cu_2Cl_2=2Ag+2AgCl+Ag_2S+Sb_2S_3+2CuS$. Dla dopięcia doszczętnej redukcyi AgCl przy amalgamacyi dodaje się jeszcze cynk, który zarazem ma napowrót przemieniać chlorek miedziowy na stosowany pierwotnie Cu_2Cl_2.

Przy procesie Washoe rudy zawierające chlorek i siarczek srebra obok niewielkich ilości innych metali, miele się na delikatny proszek; mlewo po dodaniu doń rtęci zarabia się odpowiednią ilością wody na gęstawą kaszę i poddaje dokładnemu wymieszaniu w żelaznych panwiach przy pomocy żelaznych biegaczów (ryc. 59). Żelazo powoduje redukcyę związków srebra, którą popiera doprowadzanie pary wodnej i dodatek siarczanu miedzi i NaCl, działający chlorująco na siarczki. Po nastąpieniu zamalgamowania srebra zawartość panwi przenosi się do t. zw. settlera (ryc. 60), w którym przez rozmącenie w wodzie oddziela się amalgamat od resztek rudy.

Przy metodzie Franckego (zwanej w Boliwii amalgamacyą w kadziach—Tinaamalgamation) rudę, w celu uniknięcia strat srebra, poddaje się cząstkowemu tylko chlorującemu prażeniu; poczem umieszcza się ją w kadziach wypełnionych roztworem NaCl, w którym rozpuszczają się wytworzone podczas prażenia AgCl i Ag_2SO_4. Redukcya odbywa się pod wdływem płyt miedzianych i miedzianego biegacza znajdujących się w kadzi (tina); dla dokonania amalgamacyi dodaje się stopniowo rtęci.

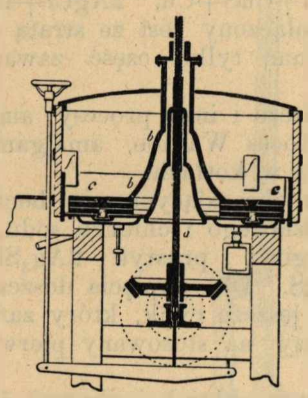
W podobny sposób postępuje się przy procesie Cazo, z tą tylko różnicą, że rudę, znajdującą się w miedzianym zbiorniku, ogrzewa się z NaCl i Hg, mieszając mocno masę przy pomocy miedzianego mieszadła. Utworzony chlorek miedziawy może zarazem przemieniać siarczek srebra na AgCl, redukowany przez miedź na Ag.

Amalgamat srebra dostarczony przez powyższe procesy zawiera zawsze jeszcze pewną ilość rtęci znajdującej się w nadmiarze, która wydzielaną jest przez wyciskanie w workach ze skóry albo z płótna mocnego. Właściwy amalgamat poddaje się ogrzewaniu w rurach albo retortach,

wskutek czego rtęć zostaje oddestylowaną, a w pozostałości otrzymuje się srebro, t. zw. srebro żarowe.

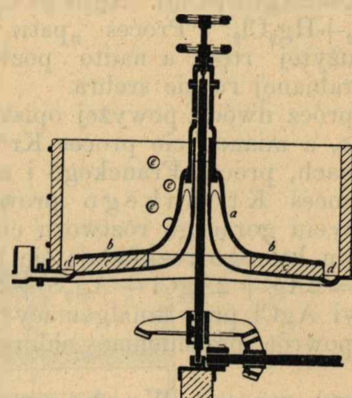
Procesy ługowania. Przy tych procesach srebro zawarte w rudzie przeprowadza się w połączenia rozpuszczalne, a mianowicie: 1) w AgCl rozpuszczalny, w NaCl albo w tiosiarczanie (sodu); 2) w Ag_2SO_4. Z roztworów srebro strąca się w postaci metalu lub siarczku. Procesy ługowania wyróżniają się swoją taniością i dobrą wydajnością srebra, ale mogą być stosowane tylko do rud względnie czystych. Większe znaczenie posiadają proces Augustyna, ługowanie przy pomocy tiosiarczanu i proces Ziervogla.

Ryc. 59.



„Combination Pan" (Panew). Biegacze *b*, połączone z pionowym wałem *a* i zakończone żelaznemi butami *c* służą do ścisłego ucierania z rtęcią rudy — uprzednio przed wniesieniem do panwi — w tłuczkach rozdrobnionej. Przez podwójne dno *e* panwi przepuszcza się parę wodną. Do skrzydeł *f* przymocowane są płyty miedziane, na których część amalgamatu osiada.

Ryc. 60.



Settler. Żelazny biegacz *b* umocowany na dającym się przesuwać dzwonie, *a* dźwiga promienisto rozmieszczone drewniane buty *c*, rozrabiające w wielkiej ilości wody przełożoną z panwi kaszę złożoną z rudy i amalgamatu. Lżejsze, zawieszone w wodzie cząstki wypusza się przez otwory *e*, amalgamat zbiera się w *d* i odchodzi przez rurę z lewej strony umieszczoną.

Metoda Augustyna ługowania solą kuchenną. Czyste rudy srebrne albo srebronośne kamienie miedziane po należytem rozdrobieniu wyprażają się z solą kuchenną. Prażonkę umieszczoną w kadziach drewnianych (o podwójnem dnie przystosowanem do filtrowania) ługuje się zimnym roztworem soli kuchennej, a to dla tego, aby uniknąć rozpuszczania się chlorków innych metalów. Otrzymany roztwór chlorku srebra w roztworze chlorku sodu przesącza się w kadziach osadnikowych drzez miedź ziarnowaną, skutkiem czego srebro wydziela się w postaci gąbki (jako t. zw. srebro cementowe). Przesączony ług, po wydzieleniu zeń miedzi za pomocą żelaza, służy napowrót do ekstrakcyi. Srebro cementowe przemywa się wodą zakwaszoną kwasem solnym i przetapia się. Według Gurlta — w celu uniknięcia straty srebra przez ulatnianie — nie poddaje się rud prażeniu tylko traktuje się je bezpośrednio gorącym roztworem chlorku miedziowego i soli kuchennej, przeprowadzając zawarte w nich srebro w AgCl.

Przy ługowaniu tiosiarczanowem chlorek sodu zastąpiony zostaje tiosiarczanem sodu (albo CaS_2O_3), stanowiącym rozpuszczalnik energiczniej działający. Oprócz chlorku srebra do roztworu przechodzi także złoto znajdujące się w rudzie. Przed ekstrakcyą tiosiarczanową uchlorzająco wyprażone rudy obrabia się wodą dla wyługowania z nich utworzonych w czasie prażenia rozpuszczalnych chlorków metalicznych. Z roztworu tiosiarczanowego zapomocą siarczku sodu albo siarczku wapnia strąca się srebro w postaci Ag_2S, wskutek czego roztwór pierwotny zostoje zregegenerowanym. Nadmiar dodanego siarczku przeprowadza się napowrót w tiosiarczan przez przepuszczanie SO_2. Otrzymany siarczek srebra przerabia się w piecu kupelowym przez „napawanie“ (Eintränken). Rudy zawierające sulfoantymonin albo sulfoarsenin srebra obrabia się podług Russela tiosiarczanem sodu i miedzi, który z nich srebro wytrawiać może.

Ługowanie wodne Ziervogla. Rudy srebrne albo srebronośne kamienie miedziane zostają poddane ostrożnemu utleniającemu prażeniu w gazowych piecach płomiennych dla przeprowadzenia srebra w siarczan. Inne wytwarzające się przytem siarczany, jak $FeSO_4$ i $CuSO_4$, usiłuje się jednocześnie przemienić w tlenki, które do roztworu przejdą. Udaje się to tem łatwiej, iż siarczan srebra jest względnie wytrwalszy od nich na działanie wysokiej temperatury. Siarczan srebra ługuje się z prażonki zapomocą gorącej, cokolwiek kwasem siarczanym zakwaszonej, wody, względnie zaś zapomocą zawierających miedź ługów, pozostałych od strącania srebra. Tutaj także z otrzymanego roztworu wydziela się srebro przy pomocy ziarnowanej miedzi w postaci srebra cementowego. Pozostałość od rozpuszczania zawiera głównie tlenek miedziowy i dlatego też przerabia się na miedź.

Do rzędu powyżej opisanych metod ługowania zaliczyć poniekąd wypada jeszcze ługowanie kwasem siarczanym, które polega na tem, że rozpuszczaniu poddaje się nie srebro tylko inne metale (pospolicie miedź), srebro zaś w postaci metalu skupia się w pozostałościach. Metoda ta stosowaną bywa wtedy, gdy z czarnomiedzi albo też z bardzo czystych kamieni miedzianych pragnie się wydobyć niewielką zawartość srebra, otrzymując zarazem siarczan miedzi w dodatku.

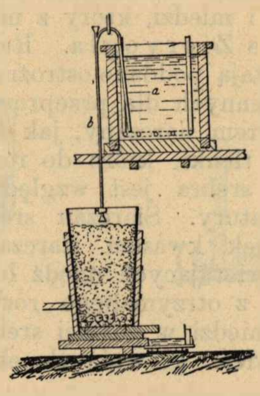
Kamienie miedziane (Freiberg: 70—75% Cu, 3% Pb, 0,48% Ag, niewielka ilość Fe) praży się najpierw w prażakach szufłowych dopóty, póki wszystka miedź nie przejdzie w CuO. Srebro wtedy znajdować się będzie w postaci metalicznej. Zmieloną na delikatny proszek prażonkę umieszcza się w skrzyniach wyłożonych ołowiem (t. zw. ługownikach) i przez przepuszczanie pary wodnej wygotowywa z rozcieńczonym kwasem siarczanym i dodanemi do kwasu ługami macicznemi (pokrystalicznemi), pozostałemi po krystalizacyi siarczanu miedzi.

Do roztworu przechodzą miedź i żelazo i niewielka część srebra, wraz z siarczanem ołowiu i innemi zanieczyszczeniami. Pozostałość tę dodaje się do materyałów przetapianych na ołów, a zawarte w niej srebro wydobywa się z ołowiu hutniczego (Werkblei) przez kupelacyę. Srebro znajdujące się w ługu strąca się jeszcze miedzią w postaci srebra cementowego; z odsrebrzonego ługu przez krystalizacyę otrzymuje się siarczan miedzi, a pozostały ług maciczny stosuje się napowrót do procesu ługowania dopóty, póki się dostatecznie nie wzbogaci w żelazo. Wówczas wydziela się z niego miedź za pomocą żelaza a z pozostałości otrzymuje się koperwas żelazny.

Srebronośną czarnomiedź najpierw się granuluje (ziarnuje) i zgranulowaną umieszcza w wyłożonych ołowiem kadziach (ryc. 60). Następnie przez zawartość kadzi przepuszcza się zwolna kwas siarczany, który rozpuszcza zrazu tlenek miedziowy, a później — przy współdziałaniu wdymanego powietrza — i miedź metaliczną także. Srebro pospołu z zanieczyszczeniami tworzy szlam, który się odfiltrowywa. Szlam ten oprócz srebra zawiera jeszcze ołów i inne metale i dlatego też bywa dodawany jako rodzaj roztopu do materyałów przerabianych na ołów hutniczy.

O elektrolitycznej rafinacyi srebra będzie mowa przy złocie.

Ryc. 60.



Ługowanie kwasem siarczanym. *a* wyłożone ołowiem naczynie zawierające H_2SO_4, *b* lewar z kurkiem, *c* ługownik i siatka (naczynie w którem się odbywa rozpuszczanie) wypełniony ziarnowaną miedzią.

Własności i zastosowanie. Srebro posiada czysto białą barwę, mocny blask metaliczny, wielką ciągliwość i kowalność. Ciężar właściwy srebra wynosi 20,5. Topi się ono przy 954°, a przy wyższej temperaturze w parę się zamienia. W stanie stopionym jedna objętość srebra może pochłaniać z powietrza aż do 22 objętości tlenu, który przy krzepnięciu srebra znowu się z niego wydziela. Wydzielaniu się temu towarzyszą niektóre charakterystyczne objawy (obejmowane przez niemców nazwą Spratzen), jak pewien szmer osobliwy, podrzucanie cząstek roztopionego metalu, tworzenie się na jego powierzchni stożkowatych pagórków. Srebro nieczyste pozbawione jest takiej własności. Srebro w czystem powietrzu zmianom nie ulega; tylko siarkowodór działa na nie energicznie, wytwarzając siarczek srebra. Rozpuszcza się srebro w kwasie azotowym i w gorącym stężonym kwasie siarczanym. Srebro tworzy aliaże z miedzią, ołowiem, cynkiem i rtęcią. Szczególniej ważnemi są aliaże z miedzią, wyróżniające się od srebra większą twardością, a używane do wyrobu przedmiotów ozdobnych i do bicia monet. Niemieckie monety srebrne złożone są z 900 części Ag i 100 części Cu; przedmioty ozdobne, wyrabiane w Niemczech, zawierały dawniej srebra 750 części na tysiąc, obecnie zaś 800. Bardzo mocny aliaż na wyrób przedmiotów użytkowych przedstawia t. zw. srebro Ruolz'a (Argent Ruolz) złożony z 20—40% Ag, 30—60% Cu i 20—35% Ni. Wielkie ilości srebra zużywają się na posrebrzanie przedmiotów wyrobionych z miedzi, mosiądzu i srebra nowotnego

(Neusilber). Dużo srebra idzie także na wyrób azotanu srebra i innych przetworów srebrnych, mających zastosowanie w sztuce fotograficznej i w medycynie.

Złoto.

Złoto, tak samo jak srebro, znane już było od czasów najdawniejszych. Z powodu swojej stałości i pięknej barwy bywało zawsze stosowane przedewszystkiem do wyrobu przedmiotów służących do ozdoby. Złoto nagromadzone w bogatych skarbcach żydowskiego króla Salomona, wspominanych w Biblii, pochodziło z krainy Ophir (prawdopodobnie w Afryce leżącej). Dzisiaj złoto w wielkiej ilości wydobywane bywa w Transwaalu, w Australii, w Stanach Zjednoczonych, w Ameryce angielskiej i w Rosyi. Roku 1900 wyprodukowano go ogółem 435.076 kg, a z tego na Stany Zjednoczone przypada 117.610 kg, na Transwaal 10.847 kg (1898 r. 117.460 kg), na Australię 110,550 kg, na Rosyę 37.744 kg, na Niemcy 1116 kg.

Złoto znajduje się w przyrodzie prawie tylko w stanie rodzimym, jakkolwiek rzadko bywa ono wtedy dostatecznie czyste, zwykle zaś zawiera w postaci domieszki cały szereg innych metali, zwłaszcza zaś srebro, miedź, ołów, bizmut, platynę i rtęć. Złoto znajdujące się jeszcze w pierwotnem swojem łożysku nosi nazwę złota górskiego; złoto takie zwykle napotyka się w żyłach kwarcowych, wpryśnięte w kwarc w towarzystwie pirytów i żelaziaka brunatnego. Wskutek działalności wody złoto dostaje się do piasku toczonego przez rzeki albo też gromadzi się w żwirowiskach (złoto płuczkowe, piaski złote). W tego rodzaju pokładach wtórnych złoto rozsiane jest w postaci pyłu, ziarn, blaszek i większych luźnych bryłek. Szczególniej ważnemi są osady utworów takowych na zachodniej pochyłości gór Sierra Newada w Kalifornii, następnie w Australii, Ameryce południowej, Afryce, Azyi, Siedmiogrodzie i t. d. Poza tem złoto trafia się w postaci związku z tellurem w rudzie napisowej czyli sylwanicie (Au, Ag) Te_2, w nagiagicie i w krenerycie czyli tellurze białym. Wreszcie w postaci domieszki napotyka się ono w rudach miedzianych i srebrnych, przy przerobie których zbiera się w wytopionych z nich metalach.

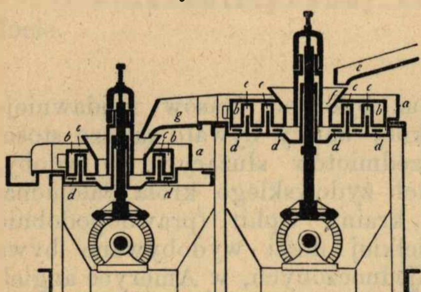
O t r z y m y w a n i e z ł o t a. Sposoby otrzymywania złota bywają rozmaite stosownie do postaci, w jakiej występuje. Złoto rodzime otrzymuje się przez płukanie i amalgamacyę. Złoto zawarte w takich rudach, które złożone są przeważnie z innych wartych wydobycia metalów musi być wydzielane za pomocą procesów wytapiania i ekstrakcyi.

Płukanie—w prostej swej formie—odbywa się przez puszczanie wody na piasek złotodajny, umieszczony w drewnianej płóczce, t. zw. kołysce [1]) (Wiege, berceau, cradle, rocker) przy ustawicznem jej huśtaniu, wskutek czego lżejsze ziemiste części składowe zostają przez wodę porwane, unie-

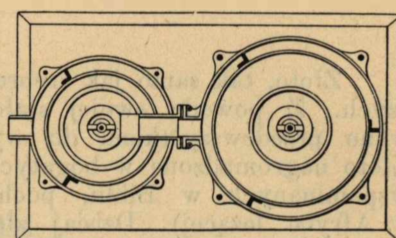
[1]) S. Korzeliński: Opis podróży do Australii, str. 272, T. I.

sione, gdy tymczasem złoto, jako cięższe, pozostaje. Postępowanie to związaue jest z wielkiemi stratami złota (dochodzącemi aż do 50%) i dlatego też zwykle łączone bywa z procesami amalgamacyjnemi. Otrzymany pył złoty oczyszcza się zapomocą magnesów od magnetytu i przetapia z dodatkiem sody, boraksu i saletry dla zżuzlowania (zeszlakowania) przylegającego złoża.

Ryc. 62.



Ryc. 63.



Amalgamator Laszlo'a składa się z właściwych młynów łączonych w pary (większe z mniejszemi). Każdy młyn przedstawia się w postaci misy *a* z żelaza lanego, w której obraca się z tegoż materyału zrobiony biegacz (rozcieracz) *b*, złożony z kilku przedziałów. W czaszach młynów umieszczone są luźno pierścienie żelazne *c*, w większej dwa, w mniejszej jeden. W dno każdej misy wprawione są, promienisto rozmieszczone, żelazne zęby *d*. Woda mętna płynąca od tłuczek przez rynnę *e* dostaje się do lejka *f*— przechodzi kolejno przez poszczególne przedziały młyna pierwszego, aby przez rynnę *g* wpaść do drugiego młyna, przez który w taki sam sposób przebiega.

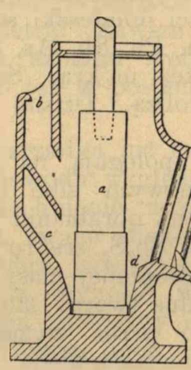
Amalgamacya—tak samo jak przy srebrze—polega na rozpuszczaniu się złota w rtęci; bywa ona stosowana przy takich piaskach, które obok złota niewiele innych metalów zawierają. Piaski złote, uprzednio potłuczone, poddają się starannemu wymieszaniu z wodą i rtęcią w t. zw. młynach amalgamacyjnych, wskutek czego złoto łączy się z rtęcią. W amalgamatorze Laszlo'a (ryc. 62 i 63) woda mętna, płynąca od tłuczek, musi przejść przez cały szereg rozmaitych przedziałów, aby złoto mogło być dokładniej wyciągnięte. Częstokroć już podczas tłuczenia złotodajnego piasku dodaje się rtęci (ryc. 64), przepuszczając następnie wodę mętną z tłuczki przez cały szereg tarasowato rozmieszczonych rynien, wyłożonych blachą miedzianą srebrzoną i amalgamowaną, zatrzymującą złoto w postaci amalgamatu. Przez oskrobanie tych rynien jako też płyt miedzianych w stępie umieszczonych otrzymuje się amalgamat złota.

Amalgamacyę można stosować także przy przerobie zawierających złoto pirytów, jeżeli tylko poprzednio wypraży się je w sposób utleniający albo chlorujący; skutkiem tego bowiem powstaje złoto metaliczne rozpuszczające się bezpośrednio w rtęci, albo chlorek złotowy łączący się z nią przy jednoczesnem wytwarzaniu się Hg_2Cl_2. Amalgamat złota przerabia się na złoto w sposób powyżej przy srebrze wskazany.

Złoto w drobnej ilości często towarzyszące rudom miedzianym, ołowianym i srebrnym, przy przerobie rud owych zbiera się w wytopionych z nich metalach odnośnych, z których może być wydzielone przez właściwe procesy rafinacyjne (patrz rafinacyę miedzi, odsrebrzanie ołowiu hutniczego.

Procesy ekstrakcyjne. Z odpadków pozostających od wyprażania zawierających arsen i antymon pirytów złoto wydobywa się metodą ekstrakcyi chlorowej Plattnera. Metoda ta opiera się na własności złota łączenia się z chlorem na chlorek złotowy, który — jako rozpuszczalny — daje się ługować. Rudy przed poddaniem ich działaniu chloru muszą być zawsze uprzednio wyprażone, inaczej bowiem chlor zużywałby się niepotrzebnie na tworzenie rozpuszczalnych związków z siarką, antymonem i arsenem. Na małą skalę ekstrakcya odbywa się w naczyniach kamiennych, na wielką zaś w drewnianych kadziach o podwójnem dnie, wewnątrz dobrze smołą wysmarowanych lub wyłożonych blachą ołowianą. Poddawaną ekstrakcyi prażoną rudę umieszcza się na filtrze z piasku kwarcowego i przepuszcza się od spodu chlor dopóty, póki tenże nie zacznie

Ryc. 64.



Stępa. *a* stępor, *b* otwór służący do wprowadzania materyału poddawanego tłuczeniu, *c* i *d* płyty miedziane amalgamowane, chwytające część złota, *e* założony sitem otwór, przez który wybiera się potłuczony materyał, *f* firanka (zasłona) z płótna żaglowego.

górą uchodzić. Wówczas zamyka się kadź, pozostawiając zawartość jej na dłuższy czas działaniu chloru; wytworzony chlorek złotowy ługuje się następnie wodą. Z otrzymanego roztworu strąca się złoto w postaci metalicznej za pomocą koperwasu żelaznego albo węgla drzewnego, obecnie zaś także w postaci siarczku złotowogo zapomocą H_2S.

Metoda Mac Arthur-Forresta, nader rozdowszechniona w Transwaalu, polega na stosowaniu bardzo rozcieńczonego roztworu cyanku potasowego do ługowania resztek złota z potłuczonych na delikatny proszek rud, poprzednio już przy pomocy amalgamacyi prawie zupełnie złota pozbawionych (t. zw. tailings). Rozpuszczanie złota, które powinno znajdować się w nadzwyczaj subtelnem rozproszeniu odbywa się według następującego równania: $2Au + 4KCN + O + H_2O = 2KAu(CN)_2 + 2KOH$. Ekstrakcyę urządza się w dużych kadziach drewnianych, stosując zrazu do ługowania roztwór zawierający 0,6 do 0,8% KCN, w końcu zaś dodatkowo przemywając ługowany materyał roztworem 0,2%-ym. Kwas siarczany i sole żelaza, powodujące stratę cyanku potasu muszą być usunięte jeszcze przed ekstrakcyą za pomocą wody z tailingów (tailings) (o ile wogóle w nich się znajdują). Złoto rozpuszczone w cyanku potasu wydziela się zapomocą wiórów cynkowych w postaci metalu; zarazem otrzymuje się

także srebro, które wraz ze złotem do roztworu przeszło. Otrzymany szlam złoty przetapia się z sodą, boraksem i kwarcem, pozyskując w ten sposób złoto surowe zawierające w tysiącu 700 do 800 części złota szczerego. Produkt ten musi być jeszcze rafinowaniu poddany.

Według sposobu Siemensa i Halskego z roztworu w cyanku potasu strąca się złoto zapomocą prądu elektrycznego. Za katody służą blachy ołowiane, za anody — blachy żelazne. Katody, po zebraniu się na nich dostatecznej ilości złota, poddaje się stopieniu; przez kupelacyę otrzymanego w ten sposób ołowiu uzyskuje się złoto.

Szczerzenie złota.

Złoto otrzymane z rud złotych musi być poddane szczerzeniu, ponieważ prawie zawsze jest srebrem zanieczyszczone. Tak samo przerabia się na złoto zawierające je w postaci domieszki srebro. Złoto surowe okrom srebra może jeszcze zawierać Bi, Pb, Sb, As, Sn i Pt. Szczerzenie dokonywa się drogą suchą albo też mokrą. Szczerzenie tą ostatnią drogą niekiedy połączone jest z elektrolizą. Dzisiaj większe znaczenie posiadają tylko metody drogi mokrej.

Metody drogi suchej polegają na przetapianiu surowego złota w tyglu z siarczkiem antymonawym albo też na topieniu go z siarką i glejtą ołowianą albo wreszcie na obrabianiu stopionego złota chlorem. Przy szczerzeniu złota zapomocą Sb_2S_3 srebro i miedź w postaci siarczków zbierają się w górnej warstwie stopionej masy zwanej plagmą (plachmal); dolną warstwę czyli t. zw. regulus tworzy złoto połączone z antymonem na złoto antymonowe, z którego przez wyżarzanie i topienie otrzymuje zię złoto czyste. Metoda Pfannenschmieda szczerzenia złota zapomocą siarki i glejty ołowianej ma na celu tylko zwiększenie zawartości złota w srebrze, które ma być następnie szczerzone przez kwartacyę (ćwiartkowanie). Po złączeniu się siarki z metalami tworzącemi zanieczyszczenia i z częścią srebra wydziela się aliaż srebra ze złotem bogaty w złoto. Dokładniejszemu wydzielaniu się złota sprzyja posypywanie masy stopionej glejtą ołowianą, która utlenia na SO_2 część siarki wchodzącej do składu siarczków, a powstające przy tem srebro metaliczne wyciąga z plagmy ostatnie szczątki złota.

Metoda chlorowa Millera polega na tem, że przy przepuszczaniu chloru przez aliaże złota ze srebrem znajdujące się w stanie stopionym, złoto działaniu chloru nie ulega, a natomiast srebro i inne metale z łatwością przechodzą w chlorki. Operacyi tej dokonywa się we wstawionych w tygle grafitowe tyglach glinianych opatrzonych polewą boraksową, zapobiegającą wsiąkaniu chlorku srebra w ściany tygla. Po roztopieniu złota (o zawartości 70—90% Au) posypuje się je boraksem, następnie zaś zapomocą cybucha glinianego przepuszcza się przez nie chlor dopóty, póki chlorek srebra nie zacznie się ulatniać. Chwilę tę rozpoznaje się po czerwonawym nalocie pojawiającym się na cybuchu glinianym wprowadzonym do tygla. Wtedy gasi się ogień i zlewa płynny chlorek srebra z powierzchni zastygłego regulusa złotego, zawierającego 991—997 tysiącznych części złota szczerego. (Niewielką ilość złota zawartą w chlorku srebra wydziela się wraz z cząstką srebra przez topienie z sodą i boraksem; nie uległy zmianie chlorek srebra redukuje się na srebro drogą elektrolizy).

Drogą mokrą szczerzy się złoto przy pomocy kwasu azotowego albo siarczanego. Oba te kwasy w pewnych warunkach rozpuszczają srebro, pozostawiając złoto nietknięte. Pierwsza metoda nazywa się ćwiartkowaniem (kwartacyą), ponieważ dawniej mniemano, że szczerzenie tą drogą udawać się może tylko wtedy, gdy ilość złota wynosi nie więcej jak czwartą część całkowitej wagi aliażu. W rzeczywistości jednak ćwiartkowanie można stosować jeszcze przy zawartości złota wynoszącej $^4/_{11}$ ogólnej wagi. Odpowiednio do tego zmienia się skład poddawanego szczerzeniu złota surowego; bogatsze w złoto aliaże stapia się wprzód jeszcze z właściwą ilością srebra; aliaże zbyt ubogie dla zmniejszenia kosztów procesu poprzednio wzbogaca się w złoto (w sposób dowyżej opisany). Aliaż złota ze srebrem odpowiedniego składu ziarnuje się i w porcelanowych albo platynowych naczyniach ogrzewa się z kwasem azotowym ciężaru właściwego 1,32. Srebro w postaci azotanu przechodzi do roztworu; pozostałe pod postacią brunatnego proszku złoto po przemyciu przetapia się w tyglu z boraksem i saletrą. Zawsze jeszcze zawiera ono małą domieszkę srebra. Z roztworu azotanu srebra strąca się srebro w postaci metalu zapomocą miedzi albo też w postaci chlorku srebra pod wpływem chlorku sodu.

Ćwiartkowanie obecnie zrzadka już tylko stosowanem bywa, ponieważ kosztuje zbyt drogo z powodu względnie wysokiej ceny kwasu azotowego. Największe rozpowszechnienie znalazła metoda szczerzenia złota zapomocą kwasu siarczanego, zwana afinacyą, która może być stosowana do przerobu złotonośnego srebra, zawierającego 3—600% złota. Zawartość miedzi jednakże nie powinna wynosić więcej jak 100 części na tysiąc, ponieważ powstający przy tem bezwodny siarczan miedzi, w kwasie siarczanym nierozpuszczalny, osłaniając sobą cząstki aliażu od działania kwasu, utrudnia szczerzenie. Do operacyi używa się stężonego kwasu siarczanego 66° Bé, gotując z nim zziarnowany aliaż w naczyniach z porcelany, platyny albo żelaza lanego. Srebro i miedź przy wywiązywaniu się SO_2 przechodzą w siarczany, złoto zaś pozostaje w postaci szlamu.

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Przez stosowanie kwasu siarczanego w pewnym nadmiarze można utrzymać siarczan srebra w roztworze.

Po ukończeniu procesu rozpuszczania ściąga się roztwór, a pozostałość, zawierającą prócz złota jeszcze 40—50% srebra, metale platynowe i siarczan ołowiu, wygotowywa się z gorącym kwasem siarczanym i nareszcie starannie wodą przemywa. Znaczną część srebra można jeszcze usunąć przez topienie z kwaśnym siarczanem sodu; resztę srebra i platynę wydala się przez topienie z saletrą i potażem.

Z roztworu siarczanu srebra, poprzednio rozcieńczonego wodą i ogrzanego do temperatury wrzenia, zapomocą blachy miedzianej wydziela się srebro w postaci gąbczastej, które po przemyciu i sprasowaniu poddaje się topieniu. Roztwór siarczanu miedzi powstający przy tem służy do rozcieńczania nowych ilości siarczanu srebra, póki nareszcie nie będzie go można na siarczan miedzi przerabiać. Zamiast miedzi do redukcyi siarczanu srebra można także używać gorącego roztworu koperwasu żelaznego; roztwór ten przepuszcza się przez kryształy siarczanu srebra umieszczone w kadzi o podwójnem dnie.

W czasach nowszych i na drodze elektrolitycznej z wielką korzyścią prowadzi się szczerzenie złota. W tym razie używa się aliażu srebra ze złotem, zawierającego w tysiącu conajmniej 950 części srebra, zarazem jednak nieznaczną tylko domieszkę miedzi dla uniknięcia wydzielania się jej jednocześnie ze srebrem. Według metody Moebiusa stosowanej praktycznie w Frankfurcie nad Menem, w tamtejszym zakładzie szczerzenia złota i srebra, odlane w płyty srebro złotonośne zawiesza się w muślinowych woreczkach na anodach w bardzo rozcieńczonym roztworze azotanu srebra $AgNO_3$ cokolwiek kwasem azotowym zakwaszonym, katody zaś stanowią cienkie blachy ze srebra szczerego. Pod wpływem prądu, którego gęstość wynosi zrazu 300 amp., później zaś 200 amp. na metr kwadratowy, srebro rozpuszczone na anodzie wydziela się na katodach w postaci kryształów igiełkowatych. Poruszające się wahadłowym ruchem zgarniacze ustawicznie spychają kryształy owe na płótno rozpięte ponad dnem kadzi. Po przemyciu i przetopieniu ich otrzymuje się produkt zawierający w tysiącu przeszło 999 części czystego srebra. Szlam złoty pozostały w woreczkach anodowych przez przetapianie oczyszcza się od platyny i dwutlenku ołowiu. Elektrolit musi być odnowiony, gdy po kilku operacyach stanie się w miedź zamożniejszy.

Wydzielanie czystych metali z zawierających złoto, srebro i miedź aliażów stanowiących odpadki od fabrykacyi biżuteryj odbywa się także na drodze elektrolitycznej. Elektrolit stanowi roztwór azotanu miedziowego [$Cu(NO_3)_2$] przy samym procesie otrzymany. Roztwór ten płynie naprzód do przestrzeni katodowej celki elektrolitycznej, oddając tutaj swoją miedź katodom, poczem wędruje do przestrzeni anodowej, gdzie z pozostawianiem złota rozpuszcza (ługuje) miedź i srebro z anodów umieszczonych w postaci płyt na siatce z drutu platynowego. Z kadzi elektrolitycznej roztwór przechodzi do osadników, gdzie osiada uniesiony przezeń szlam złoty, następnie zaś do strącalników dla scementowania srebra zapomocą części elektrolitycznie otrzymanej miedzi. W końcu ze strącalników roztwór idzie z powrotem do elektrolizy. Przy tem szczerzeniu przeto wszystkie trzy metale otrzymuje się napowrót w postaci metalicznej.

Chemicznie czyste złoto otrzymać można: 1) przez rozpuszczanie rafinowanego złota w wodzie królewskiej i następne strącenie go zapomocą roztworu koperwasu żelaznego, albo też 2) drogą elektrolizy. Ta ostatnia metoda stosowana bywa do oczyszczania złota zawierającego platynę, przyczem jako elektrolitu używa się roztworu chlorku złotowego mocno kwasem solnym zakwaszonego; roztwór ten rozpuszcza złoto zawieszone na anodzie z pozostawieniem metali platynowych, chlorku srebra i chlorku ołowiawego. Złoto wydziela się na katodach ze szczerego złota w postaci zbitej krystalicznej gąbki, którą poddaje się stopieniu.

Własności i zastosowanie. Złoto wyróżnia się swoją znaną złocisto-żółtą barwą, ulegającą zresztą widocznej zmianie pod wpływem niewielkich domieszek innych metalów. Jest ono nadzwyczaj ciągliwe, daje się klepać na bardzo cienkie blaszki, przepuszczające światło barwy zielonej. Złoto ma ciężar właściwy 19,3—19,6; topi się przy 1075°, jest bardzo trwałe na działanie powietrza i licznych substancyi chemicznych; tworzy aliaże z całym szeregiem metali, przedewszystkiem zaś z rtęcią, miedzią i srebrem; od domieszki ołowiu, bizmutu, kadmu i cynku staje się kruchem. Zastosowania złota powszechnie są znane; służy ono za materyał do bicia monety złotej (w postaci aliażu zawierającego $100^0/_{00}$ miedzi),

do wyrobu przedmiotów ozdobnych, zbytkowych (jako czerwone złoto, gdy jest stopione z miedzią, a jako żółte—gdy ze srebrem); wielkie ilości złota pochłaniają pozłacanie (odbywające się w ogniu i galwanicznie) i fotografia.

Platyna.

Platyna (od hiszpańskiego rzeczownika zdrobniałego „platina“, urobionego z wyrazu „plata“—srebro) została bardzo późno poznaną, prawdopodobnie dopiero w 16 wieku. W połowie 18 stulecia została odkrytą w Ameryce Południowej. Platyna długo nie poddawała się próbom jej obrabiania, gdyż kowalność jej została dopiero w końcu 18 wieku poznaną. Początek przemysłowi platynowemu dał Knight w r. 1800, wynalazłszy sposób wyrabiania platyny kowalnej z salmiaku platynowego (chloroplatynian chlorku amonu $Pt(NH_4)_2Cl_6$). Deville i Debray wykazali później, że platyna daje się także w większych ilościach stapiać w tyglu wapiennym (z dobrze wypalonego wapna) przy użyciu dmuchawki z gazem piorunującym, a przez to utorowali drogę do powszechnego jej zastosowania. Główném miejscem znajdowania się platyny jest Ural, gdzie w połączeniu z całym szeregiem innych metali platynowych trafia się ona w piasku rzek w postaci ziarn rozmaitej wielkości (1 t. piasku zawiera blisko 4—6 g Pt). Towarzyszami jej są złoto, magnetyt, ilmenit, chromit, cyrkon i kwarc.

Otrzymywanie platyny. Ruda platynowa przez płukanie zostaje uwolnioną od domieszek ziemistych a przez amalgamacyę od złota. Pozostaje platyna surowa o zawartości około 75—80% platyny z rozmaitemi ilościami rodu, irydu, palladu, osmu, miedzi, żelaza i złoża. Aby otrzymać platynę czystą z platyny surowej można w rozmaity sposób postępować. Według Deville'a i Debray'a stapia się ją (surową platynę) w piecu płomienistym z błyszczem ołowiu; platyna z częścią irydu i rodu i innych metali przechodzi w aliaż ołowiany, gdy osmoiryd pozostaje nierozpuszczonym. Wytwarzający się równocześnie kamień ołowiany obrabia się glejtą ołowianą, celem wydzielenia ołowiu, w którym ostatecznie wszystka platyna się skupia; następnie usuwa się żuzel (szlakę), oddziela się przez czerpanie aliaż platyny z ołowiem od osmoirydu i poddaje się go kupelowaniu. Zawierająca platynę pozostałość zostaje w tyglu wapiennym stopioną przy pomocy dmuchawki z mieszaniną gazu oświetlającego i tlenu, przy czem metale zanieczyszczające, jako to As, Cu, Ag, Au, Pd, Pb i t. d., w części żuzlują się (szlakują się), w części zaś ulatniają się. Zawierającą jeszcze iryd i rod platynę poddaje się rafinowaniu na drodze mokrej.

Przerabianie na drodze mokrej odbywa się według Heraeus'a przez wytrawianie rudy platynowej wodą królewską pod ciśnieniem wynoszącem 30 cm słupa wodnego, odparowanie roztworu aż do suchości i ogrzanie osadu stałego do 125°, aby chlorki irydowy i palladowy przemienić na nierozpuszczalne półtorachlorki. Chlorek platynowy rozpuszcza się kwasem solnym i strąca się w postaci salmiaku platynowego, który przez wyża-

rzenie zostaje zmieniony w gąbkę platynową. Inne metale platynowe skupiają się w ługu macicznym, jakoteż w pozostałości otrzymanej przy rozpuszczaniu w wodzie królewskiej (Os, Ir, Rh, Ru, Pd).

Platyna jdst metalem szarobiałym, odznaczającym się wielką ciągliwością i mocą. Jest ona nadzwyczaj oporną względem wpływów chemicznych; działają na nią tylko topiące się alkalia gryzące, siarka i inne metaloidy, jako też wolny chlor. Punkt jej topliwości znajduje się przy 1775°; ciężar właściwy wynosi 21,5. Domieszka irydu czyni platynę bardzo twardą. Platyna wstanie wielkiego rozdrobnienia (gąbka platynowa i czerń platynowa) odznacza się własnością zagęszczania dużych ilości gazów na swojej powierzchni, osobliwie zaś tlenu, przez co może wywierać mocno utleniające działanie, doprowadzając naprzykład wodór do zapalania się. Dla swojej wielkiej stałości platyna szczególniej nadaje się do wyrobu aparatów na użytek przemysłu chemicznego i pracowni chemicznych, znajdując tu zastosowanie w najrozmaitszej postaci, jako blacha, drut, tygle, łyżki, parownice, kotły, rury, retorty. W czasach nowszych duża ilość platyny zużywa się na wyrób nie ulegających niszczącym wpływom anodów, mianowicie dla elektrolizy chlorków metali alkalicznych. Sole platynowe zużywają się dalej w wielkiej ilości w sztuce fotograficznej i w fabrykacyi zwierciadeł. Trudna topliwość platyny czyni ją przydatną do wyrobu pyrometrów dla mierzenia wysokich temperatur (Le Chatelier), a także do konstrukcyi pieców elektrycznych (Heraeus).

Rosya wyprodukowała w r. 1899 około 6000 kg platyny; cena jej jest chwiejną i wynosi obecnie około 2600 marek za kilogram.

Cynk.

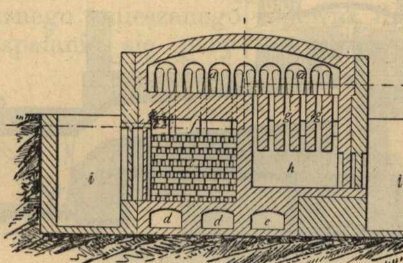
Cynk jako produkt przy fabrykacyi mosiądzu otrzymywany znany był już w starożytności. Wszelako dopiero w XVI wieku zaczęto go w większych ilościach pod nazwą spiauteru sprowadzać z Chin i Indyj Wschodnich do Europy. W 18 stuleciu nauczono się wyrabiać go w Anglii, skąd fabrykacya cynku przez pewnego górnika hercyńskiego przeszczepioną została na Szląsk Górny. Największą ilość cynku produkują Niemcy. W r. 1901 sam Szląsk wytworzył go 106.385 tonn (po 1016 kg), Niemcy, Belgia i Holandya 199.285 t., gdy równocześnie Wielka Brytania wyrobiła go tylko 29.190 t., Francya 27.265 t., Stany Zjednoczone 122.830 tonn. Całkowita produkcya cynku wynosiła w r. 1901 przeszło 500.000 tonn metrycznych. Cena cynku jest bardzo nizka; w ostatnich latach nie przechodziła 34—40 marek za 100 kg.

Rudy cynkowe. Materyałem głównym do otrzymywania cynku jest blenda cynkowa ZnS, zwykle zanieczyszczona FeS_2, CdS i siarczkami innych metali. Trafia się ona w bardzo wielu krajach Europy. W Niemczech na Harcu Górnym, w górach Kruszcowych, na Szląsku, w Westfalii, w krajach nadreńskich; w Ameryce—w Pensylwanii. Z innych rud cynkowych mają znaczenie dla wyrobu tego metalu: szpat cynkowy (galman

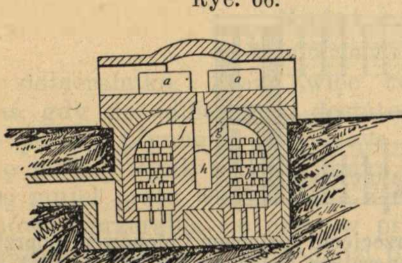
szlachetny) $ZnCO_3$ (w odmianie białego galmanu, gdy jest z gliną zmieszany i czerwonego galmanu, gdy zawiera domieszki tlenku żelazowego i tlenków manganu). Kalamin, wodny krzemian cynku, $Zn_2SiO_4 . H_2O$; wilemit, bezwodny krzemian cynku; hydrocynkit, $ZnCO_3 . 2Zn(OH)_2$; cynkit, ZnO; franklinit $3(FeZn)O . (FeMn)_2O_3$. Ponieważ rudy cynkowe zawsze trochę kadmu zawierają, otrzymywanie tego metalu zwykle produkcyi cynku towarzyszy. Dla fabrykacyi cynku ważne są jeszcze zawierające ten metal produkty hutnicze znane pod nazwą grzybów cynkowych, które powstają przy przerabianiu rud domieszką cynku zanieczyszczonych.

Otrzymywanie cynku. Cynk metaliczny zazwyczaj tylko drogą suchą się otrzymuje przez odtlenianie tlenku cynku i następną destylacyę. Do procesu tego niezbędne są rudy dostatecznie czyste, skutkiem czego dziś prawie już powszechnie nie szczędzi się kosztów na należyte mechaniczne przygotowanie rud cynkowych. Poczem blendę przez wyprażanie, galman zaś przez wypalanie przeprowadza się w tlenek cynku, gdy krzemiany cynkowe mogą być wprost bez żadnych przygotowań redukowane węglem na metal. Prażenie blendy na tlenek cynku możliwie najbardziej

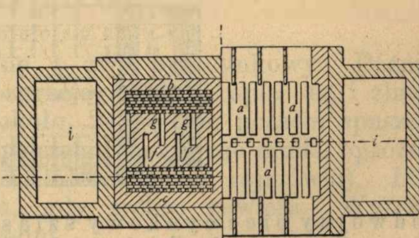
Ryc. 65.



Ryc. 66.



Ryc. 67.



Szląski piec cynkowy opalany gazem. *a* mufle, *b* regenerator do ogrzewania powietrza, *c* regenerator do ogrzewania gazu, *d* kanały doprowadzające gaz, *e* kanały doprowadzające powietrze, *f* szpary przez które gaz wchodzi do wnętrza pieca, *g* szpary przez które wchodzi powietrze, *h* komory, w których osiada pył lotny. Z korytarzy *i* po wyłamaniu zamurowanych w ścianie pieca otworów można się dostać do regeneratorów i do komór *h* w celu oczyszczenia ich lub dokonania naprawy.

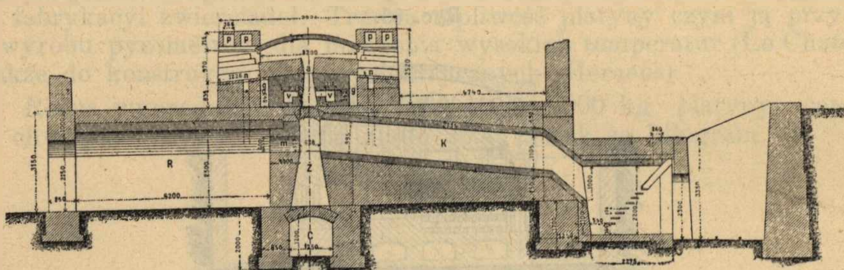
siarki pozbawiony złączony jest z rozmaitemi trudnościami, gdyż obok tlenku cynku może się także siarczan cynku wytwarzać, a związek ten raz utworzony później już rozłożyć się nie daje. Redukowany węglem przechodzi $ZnSO_4$ w ZnS, a nie w cynk metaliczny. Do wyprażania

blendy stosuje się cały szereg rozmaitej konstrukcyi pieców, jako piec Gerstenhöfera, piec Hesenclevera i Helbiga, piec Liebig-Eichhorna, ulepszony w fabryce Rhenania, piec Malétras'a (patrz fabrykacyę H_2SO_4). Powstający przy tej operacyi dwutlenek siarki przerabia się albo na kwas siarczany albo też na ciekły dwutlenek siarki (patrz tamże), którego na Szląsku, w Westfalii i prowincyi nadreńskiej wytwarza się dziennie 50.000 kg.

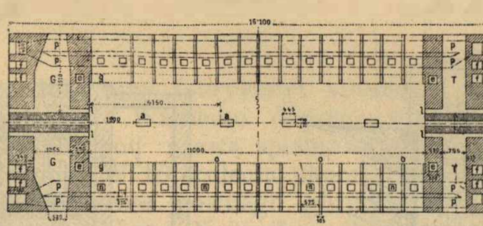
Galman surowy dla pozbawienia go CO_2 i H_2O, któreby szkodliwie na destylacyę oddziaływać mogły, wypala się w piecach szybowych, jak kamień wapienny, albo też w prażalnikach szuflowych (Fortschaufelungsöfen), albo wreszcie, co bywa częściej, w t. zw. u nas galmaniaku, t. j. w przeznaczonej na ten cel niewielkiej komorze znajdującej się z boku pieca cynkowego i opalanej straconem ciepłem tegoż pieca.

Redukcya tlenku cynkowego i destylacya cynku może się odbywać w muflach albo też w rurach, stosownie do tego rozróżnia się metody otrzymywania cynku szląską i belgijską. W piecach wielkich cynku wy-

Ryc. 68.



Ryc. 69.

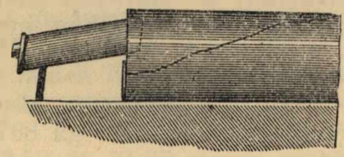


Podwójny piec cynkowy szląski—w przecięciu poziomem i pionowem poprzecznem. *T* temprówek, *G* galmaniak. Gazy z generatora (gazaka) idą przez kanał *K*, przy *b* mieszają się z powietrzem i płonąc już wchodzą do wnętrza pieca przez otwory *a*. Wiatr wpychany przez wentylatory zbiera się w kanale *C*, z którego rozchodzi się drobniejszymi kanalikami, aby ostatecznie wpadać do kanału prowadzącego gaz z otaczającego go w kształcie pierścienia kanału *V*, opatrzonego na swym obwodzie licznemi otworami. Płonące gazy, po okrążeniu ustawionych w piecu mufli przez otwory *o* wpadają do kanału *g*, a wreszcie przez 2 nizkie kominki *e* uchodzą wprost do wnętrza huty. Przez otwory *l* płomień wchodzi do galmaniaków (względnie zaś do temprówków). W dolnem przedłużeniu *Z* kanału gazowego osiada sadza i cząstki węgla porwane przez gaz. Z korytarza *R* przez (zamurowany zwykle) otwór *m* można się dostać do kanału *K* dla oczyszczenia go. Podłużne boki pieca podzielone są na pewną ilość przedziałów (sklepków, okien). W każdym przedziale mieszczą się odbieralniki od dwóch mufli. Do otworów *n* wpada rajmówka wygrzebywana z mufli. W kanałach *p* zbiera się w postaci tlenku cynku część niezagęszczonego w odbieralnikach cynku. Wyloty *f* prowadzą do głównego komina huty.

tapiać nie można, gdyż wydzielający się cynk znowu przez dwutlenek węgla bywa utleniany.

Mufle używane przy szląskim sposobie destylowania cynku wyrabiane są z gliny ogniotrwałej (mają do 2 m długości, 65 cm wysokości, 17 cm szerokości, patrz ryc. 65—70). Są one w większej ilości (dochodzącej aż do 140 sztuk) umieszczone wewnątrz pieca opalanego gazem podług systemu regeneracyjnego albo rekuperacyjnego. Przednia ściana mufla przedstawia dwa otwory przedzielone progiem. Spodni otwór, zamykany tafelką z gliny, służy do wypróżniania mufla. Do górnego otworu przystawia się odbieralnik (szyja, rura), zrobiony z gliny podlejszej, w dolnym swoim końcu zamykany płytką odlaną z żelaza, t. zw. łatką. Łatka przylepiana za pomocą gliny do odbieralnika, posiada w górnej swej części otwór, do którego przyczepia się cylindrycznego kształtu naczynie z blachy żelaznej zwane balonem. Mufle nabija się (nasuwa się, robi się sucie) t. zw. materyą t. j. mieszaninę prażonej rudy (2 części) i t. zw. koksiku albo hasia stanowiącego środek redukcyjny (1 część), następnie zaś—po dokonaniu nasucia mufli—zaczyna się je ogrzewać. Redukcya tlenku cynku rozpoczyna się dopiero przy 1200°, a przy tej temperaturze cynk już znajduje się w stanie pary. Para cynku zagęszcza się w odbieralniku i w balonie zrazu w postaci subtelnie rozdrobionego proszku cynku metalicznego zmieszanego z pewną ilością tlenku cynku powstającego przez spalanie się pary cynkowej w tlenie znajdującym się

Ryc. 70.



Mufel z odbieralnikiem.

w odbieralniku. Zrazu więc tworzy się t. zw. pył cynkowy. Później zaś, gdy się odbieralniki dostatecznie rozgrzeją, cynk skrapla się i zbiera w postaci płynnej. Destylacya trwa około 24 godzin, poczem spuszcza się płynny cynk z odbieralnika i po otworzeniu spodniego mufla, opróżnia się mufel przez wygrzebanie z niego pozostałości (t. zw. rajmówki). Rajmówkę przerabia się dalej w przypadku, gdy srebro zawiera. Wytrzymałość mufli zwykle dochodzi 6—8 tygodni.

M e t o d a b e l g i j s k a posługuje się rurami z gliny, mającemi około 1,5 m długości, a leżącemi w 6 do 9 rzędów jedne ponad drugiemi. Tutaj także opala się piece gazem.

Celem ominięcia kosztownej roboty destylacyjnej próbowano do otrzymywania cynku zastosować także elektrolizę. Są jednakże pewne trudności skutkiem których proces ten w sposób nieprzerwany a gładki przeprowadzić się nie daje. Tak np. roztwory cynkowe muszą być bardzo czyste i niezbyt kwaśne, a poza tem jeszcze trudno jest całkowicie zapobiedz równoczesnemu tworzeniu się bezwartościowej gąbki cynkowej. Poza granicę więcej lub mniej udatnych prób wstępnych elektrolityczne otrzymywanie cynku jeszcze niezbyt daleko zaszło.

Cynk surowy zawsze zawiera ołów i żelazo, a nadto niekiedy jeszcze antymon, arsen, kadm, miedź, srebro, bizmut i siarkę. Cynk otrzymywany w początkach destylacyi czyściejszym jest od tego, co się destyluje później. Dla otrzymania produktu rafinowanego (oczyszczonego) należy cynk przetopić, co się też uskutecznia na pochyłym trzonie pieca płomienistego. Większa część zanieczyszczeń wraz z pewną niewielką ilością cynku utlenia się na tlenki, które się napowrót destylacyi poddaje; ołów i żelazo opadają na dno. Po upływie kilku dni ostrożnie zbiera się cynk przez czerpanie i odlewa się go w formy.

Własności i zastosowanie. Cynk posiada barwę niebieskawą, złam blaszkowato-krysztaliczny. Odznacza się pewną kruchością znikającą przy ogrzaniu go do 150°; przy tej bowiem temperaturze cynk staje się ciągliwym i daje się przerabiać na blachę i drut. Powyżej 200° staje się on napowrót kruchy. Ciężar właściwy cynku jest 7—7,3. Punkt jego topliwości znajduje się przy 412°, punkt wrzenia przy 930°. W powietrzu zapala się cynk przy 500°. W zetknięciu z przegrzaną parą wodną przechodzi z wydzielaniem wodoru w tlenek cynkowy. Cynk rozpuszcza się w wielu kwasach, a także w roztworach alkaliów gryzących; w powietrzu wilgotnem szybko się pokrywa szarą powłoczką złożoną z zasadowego węglanu cynku. Zastosowania cynku bywają wielorakie; w postaci blachy używa się na wyrób rur, wanien, do pokrywania dachów; w postaci odlewów na wyrób tanich przedmiotów ozdobnych, jak nóżki od lamp (zwykle galwanicznie mosiądzem pokrywane); dalej cynk służy także do powlekania żelaza (galwanizowany drut żelazny na przewodniki telegraficzne i t. d.); wreszcie używa się na elektrody w ogniwach (elementach) galwanicznych i do fabrykacyi pewnej liczby soli i związków cynkowych.

Siedliskiem przemysłu cynkowego kraju naszego jest powiat bendziński gubernii piotrkowskiej. Znajdujące się tutaj huty cynkowe wytapiają Zn—jak dotychczas—wyłącznie tylko z galmanu. Blendy w większej ilości do dziś dnia jeszcze u nas nie znaleziono. Kopalnie galmanu obecnie czynne skupiają się głównie w pow. olkuskim koło Bolesławia, w części zaś znajdują się i koło sąsiedniego Olkusza. Galman dostarczany przez te kopalnie zawiera w przecięciu — w stanie surowym — 16 do 20% Zn. Cynk otrzymuje się u nas podług metody szląskiej t. j. przez destylacyę galmanu w muflach. Najbardziej upowszechnione są teraz piece 40-muflowe. Piece opalane są gazem przy zastosowaniu palenisk gazowych według systemu Boetius'a. Od chwili powstania przemysłu cynkowego Kongresówki w r. 1816 do końca r. 1900 huty nasze wyprodukowały przeszło 15 milionów pudów Zn przybliżonej wartości 46 milionów rubli. W roku 1901 huty Królestwa wyrobiły 372.634 pud. Zn, w r. 1902 zaś 504.518 pud. Udział Królestwa w produkcyi Zn całego świata procentowo wyraża się liczbą 1,2% (w r. 1893), 1,6% (w r. 1901) i wreszcie 2% (w r. 1902).

Kadm.

Kadm został odkryty w r. 1817 przez Stromeyera w siarczanie cynku (podczas rewizyi apteki). Otrzymuje się z najpierwszych produktów destylacyi cynku, osiadających w odbieralnikach w postaci brunatnawego proszku (t. zw. Zinkrauch—sadza cynkowa), zawierającego do 30% tlenku i węglanu kadmu. Proszek ten po zmieszaniu go z węglem poddaje się wielokrotnej destylacyi w żelaznych rurach albo też retortach. Na Szląsku Górnym obecnie za materyał do fabrykacyi kadmu służą pierwsze porcye pyłu cynkowego (Zinkstaub, poussière, t. zw. u nas fuszer) zbierane oddzielnie w ciągu pierwszych 2 godzin rozpoczętej destylacyi cynku, a zawierające zaledwo 6—8% Cd. Metal ten daje się także drogą mokrą wyrabiać przez traktowanie zawierającego kadm pyłu cynkowego rozcieńczonym kwasem siarczanym, w którym kadm nie rozpuszcza się dopóki cynk znajduje się w pewnym nadmiarze. Pozostałą gąbkę kadmową dokładnie się wodą wymywa i zmieszaną z węglem drzewnym destyluje. Kadm bardziej biały niż cynk, topiący się przy 360°, w małych tylko ilościach zużywa się na wyrób aliazów (metal Wooda i amalgamat kadmu stosowany w dentystyce) i przetworów kadmowych. Szląsk produkuje go rocznie około 3200 kg; cena jego wynosi 16 marek za kilogram.

Szląsk, zajmujący w produkcyi kadmu miejsce naczelne, wytwarza go rocznie około 5537 kg (w przecięciu z produkcyi lat 16, od 1882 do 1897 włącznie). W ostatnich latach ilość wytwarzanego rocznie w tej dzielnicy kadmu gwałtownie wzrosła, wynosząc w r. 1896 — 10.665 kg, w r. 1897 15.527, w r. 1898 — 13.768 kg. W handlu hurtowym cena kadmu podniosła się w tym czasie z 3,50 do 11,37 marek za kilogram.

Literatura: Edm. Jensch. Das Cadmium. Sammlung chemischer u. chemisch-technisch Vorträge. 1898. Edm. Jensch. Die Entwickelung d. Industrie v. Oberschlesien. Zeitschr. f. angew. Chemie. 1899.
O produkcyi kadmu u nas. Chemik Polski z r. 1902 № 45 i z r. 1905 № 8.

Nikiel i kobalt.

Chińczykom i innym ludom azyatyckim już dosyć dawno udało się aliaże niklu (Packfong) wytworzyć; w Europie dopiero w 18 stuleciu nikiel jako metal osobny poznano i w początkach wieku ubiegłego (XIX) także fabrycznie otrzymywać go zaczęto. W czasach dzisiejszych nikiel jest w wielkich ilościach wytwarzany; w r. 1901 Niemcy wyprodukowały go 1600 ton, Francya 1650 t., Anglia 1750 t. i Ameryka Północna 3600 t.,

przeważnie z rud nowokaledońskich, odkrytych w r. 1874. Kobalt został w r. 1735 przez Brandta odkrytym.

Z kruszców niklowych wymienić należy: nikielin czyli piryt niklowy czerwony NiAs, chloantyt czyli piryt niklowy biały $NiAs_2$, mileryt czyli piryt niklowy NiS, ulmanit NiSbS. Minerałem nadzwyczaj ważnym jest garnieryt, wodny krzemian niklu, zwykle krzemianem magnezu zanieczyszczony; wreszcie trafia się nikiel w wielu innych pirytach obok miedzi, żelaza i innych. Stałym towarzyszem niklu bywa kobalt; tylko garnieryt jest wolny od kobaltu. W sprawie otrzymywania niklu obok właściwych rud jego wchodzą także w rachubę t. zw. szpajzy (związki Ni, Co, Cu z As lub Sb) stanowiące odpadki od przerabiania rud innych.

Do otrzymywania niklu służą przeważnie garnieryt i rudy zawierające siarkę, arsen i antymon. Garnieryt może być przerobionym na metal przez bezpośrednie przetopienie go z węglem w piecu wielkim; inne rady muszą zostać pierwej przerobione na kamień lub szpajzę, poczem poddaje się je dalszym operacyom na drodze suchej lub mokrej.

Przerabianie zawierających nikiel pirytów, jakiemi bywają piryty magnetyczne i żelazne, odbywa się w ten sam sposób jak i przy otrzymywaniu miedzi. Najpierw wypraża się rudę ale tylko cząstkowo (w stosach lub w kilnach) następnie zaś stapia się ją odtleniająco w nizkich piecach szybowych z dodatkiem koksu i niezbędnych topników. Część żelaza i kobaltu przechodzi do żuzla (szlaki); nikiel wraz z miedzią i żelazem tworzy t. zw. kamień surowy, zawierający do 20% Ni, 20% Cu i 50% Fe obok S. Kamień ten dla usunięcia żelaza znowu się wypraża i przez ponowne topienie odtleniające przerabia się na kamień wzbogacony o zawartości 30 do 50% Ni; operacye te w miarę potrzeby powtarza się kilkakrotnie. Wydzielenie żelaza staje się jeszcze bardziej dokładnem, gdy kamień będzie przetapiany przy jednoczesnem wdmuchiwaniu strumienia powietrza; operacyę tę uskutecznia się w piecu rozdzielającym (p. szplejsowym) albo też w ognisku garowem, a także w gruszce Bessemera (konwertorze); przytem żelazo żuzluje się, łącząc się w postaci tlenku żelazawego z krzemionką, nikiel zaś pozostaje jako siarczek. Inna metoda polega na przetapianiu wyprażonego kamienia wzbogaconego w piecu płomiennym z kwarcem i szpatem ciężkim i z dodatkiem węgla. BaS wytwarzający się ze szpatu ciężkiego przemienia NiO i CuO na siarczki; natomiast tlenek żelazawy z kwarcem i tlenkiem barowym daje szlakę łatwotopliwą.

Kamień w ten sposób otrzymany, niemal zupełnie wolny od żelaza, przy małej zawartości miedzi poddaje się prażeniu chlorującemu, aby otrzymać chlorek miedziowy, który się ługuje; pozostałość przez topienie z węglem, siarczkiem sodu i kwarcem przeprowadza się w kamień niklowy. Jeżeli rudy niklowe zawierają wielkie ilości miedzi, to otrzymany w końcu kamień miedziano-niklowy topi się w piecu szybowym z dodatkiem siarczanu sodu i węgla, skutkiem czego siarczki miedzi i żelaza rozpuszczają się w siarczku sodu z wytworzeniem łatwo topliwej szlaki, pod spodem zaś wydziela się bogaty w nikiel kamień niklowy.

W podobny sposób przerabia się na szpajzę niklową rudy niklowe, zawierające arsen i antymon, albo też szpajzy powstające przy otrzymywaniu miedzi, srebra i ołowiu. W razie obecności siarki i zawartości arsenu większej niż ta co odpowioda wzorowi NiAs urządza się poprzednio prażenie i otrzymaną prażonkę za dodaniem tworzących żuzel topników poddaje się odtleniającemu topieniu w piecach szybowych. Żelazo prze-

chodzi w żuzel (szlakę), Ni daje szpajzę, natomiast miedź przez zawierające siarkę dodatki zostaje wciągniętą do kamienia, który pochłania także nieco Ni i kobalt w większej ilości. Wzbogacenie szpajzy w nikiel odbywa się drogą roboty stężającej, ponawianego prażenia i topienia zwykłego albo też topienia w strumieniu powietrza; dodawanie szpatu ciężkiego i kwarcu ułatwia oddzielanie się produktów. Nawet wolne od arsenu produkty hutnicze, zawierające miedź i nikiel przez stapianie ich z arsenopirytem (Arsenkies) bywają także zamieniane na szpajzę niklową. Szpajzy niklowe zawierają 40—55% Ni, 30—40% As, a także Fe, Cu, Bi i t. d. i S.

Zarówno kamień niklowy jak szpajza niklowa, zanim zostaną na nikiel metaliczny przerobione, muszą być wpierw jeszcze raz poddane prażeniu, w celu usunięcia siarki i arsenu i otrzymania tlenku niklawego. Przerabianie dalsze odbywa się zwykle na drodze mokrej, gdyż droga sucha czystego niklu nie dostarcza. Prażonkę traktuje się kwasem solnym lub siarczanym, skutkiem czego większa część Fe_2O_3 i nadto arsenian i antymonian żelaza pozostają w osadzie, gdy miedź, nikiel, kobalt i inne tlenki metaliczne przechodzą do roztworu. Osobliwie łatwo rozpuszcza się miedź i przez to może być oddzieloną od większej części tlenku niklowego, który dopiero za ponowionym dodatkiem H_2SO_4 do roztworu przechodzi. Dalsze traktowanie owego roztworu stosownie do okoliczności bywa rozmaite; bardzo często np. z roztworu tego osadza się siarkowodorem metale Cu, Bi, Pb i t. d., następnie—po utlenieniu pozostałości chlorkiem wapna—usuwa się żelazo zapomocą węglanu wapnia i wreszcie albo strąca się nikiel kwaśnym siarczanem potasu w postaci trudno rozpuszczalnego siarczanu potasowo-niklawego (Cu przytem pozostaje w roztworze i zostaje później przy pomocy sody wydzieloną); albo też z obojętnego ciepłego roztworu chlorkiem wapnia osadza się najpierw kobalt pod postacią tlenku kobaltowego (półtoratlenek Sesquioxyd) następnie zaś z ogrzanego do wrzenia przesączu strąca się sodą nikiel jako wodzian niklawy. Przez wyżarzenie otrzymuje się z tego ostatniego tlenek niklawy, który węglem drzewnym odtlenia się na nikiel metaliczny w proszku. Albo też z mieszaniny tlenku niklawego z syropem lub papką mączną formuje się kostki, które po wypaleniu dają t. zw. nikiel kostkowy. Żarzenie kostek odbywa się w muflach ogrzewanych do temperatury 1100—1200°. Nikiel przy tej okazyi nie stapia się, ale tylko mocno się spieka (zsiąka). W czasie redukcyi nikiel zawsze trochę węgla i krzemu pochłania, wskutek czego staje się kruchym i do mechanicznego obrabiania niezdatnym. Jeżeli się pragnie usunąć te domieszki, to poddaje się nikiel procesowi pudlowemu za dodaniem tlenku niklowego, musząc jednakże w tym razie pochłonięty przez nikiel tlenek niklowy znów usunąć przy pomocy magnezu lub fosforku niklu (albo stopu manganu z niklem). W ten sposób wytworzony metal wykazuje zawartość 97—98% Ni; pozostałość stanowią Co, Fe, Cu.

W Ameryce a także w Niemczech otrzymuje się nikiel drogą elektrolityczną w stanie stosunkowo dużej czystości.

Przerabianie krzemianów niklowych (garnieryt i in.) polega na odtleniającem topieniu ich w piecu szybowym z koksem w obecności fluspatu, sody, rud manganowych. Otrzymuje się dzięki temu surowiec żelazoniklowy, który celem odwęglania go i usunięcia żelaza, manganu, krzemu poddaje się przetopieniu z NiO w piecu Siemensa-Martina. Pochłonięty tlen zostaje wydalony przez dodatek stopu manganu z niklem.

Należy wspomnieć jeszcze o otrzymywaniu niklu podług sposobu (procesu) Monda i Langera, polegającego na tworzeniu się czterokarbonylku

niklu $Ni(CO)_4$. Rudy poddaje się utleniającemu prażeniu i NiO w temperaturze 300—350° redukuje się gazem generatorowym lub wodnym. Skutkiem przepuszczania tlenku węgla w temperaturze 60—100° powstaje $Ni(CO)_4$. Związek ten ulatnia się, zostaje zegęszczony i przez ogrzewanie do 180° napowrót na nikiel i tlenek węgla rozłożony.

Kobalt tak samo jak nikiel otrzymuje się w stanie metalicznym z tlenku kobaltowego.

Własności i zastosowania. Nikiel jest metalem białym o słabo żółtawym odcieniu; metal ten jest twardy, ciągliwy, kowalny, wielkiej mocy (wytrzymałości), magnetyczny, nadzwyczaj odporny na wpływy atmosferyczne. Posiada ciężar właściwy 8,3—8,9. Jego punkt topliwości znajduje się w 400°. W temperaturze białego żaru nikiel daje się szwejsować (spajać) z żelazem i stalą. Stopy miedzi z niklem dają się także przez skuwanie łączyć z niklem. Roztopiony nikiel rozpuszcza w sobie tlenek węgla, wydzielając go z powrotem przy krzepnięciu (zastyganiu), przez co nikiel staje się porowatym i do walcowania niezdatnym. Pochłanianiu tlenku węgla można zapobiedz przez dodatek 0,1% Mg.

Kobalt pod względem swoich własności jest do niklu bardzo podobny, różni się od niego między innemi także barwą wpadającą w kolor czerwonawy. Większa część niklu używaną bywa na wyrób stopów z miedzią, albo też z miedzią i cynkiem, a także na fabrykacyę stali niklowej (Krupp). Najważniejsze stopy przedstawiają srebro nowotne, argentan, pakfong (15—25% Ni, 50—70% Cu, 20—40% Zn) i monety zdawkowe (75% Cu, 25% Ni). Następnie służy nikiel do galwanicznego niklowania różnych przedmiotów wyrobionych z żelaza i mosiądzu, do pokrywania tychże metali przez platerowanie, do wyrabiania naczyń kuchennych. Kobalt także w czasach nowszych bywa często stosowany do pokrywania innych metali, nawet przez platerowanie. Związki kobaltowe znajdują zastosowanie w malarstwie (zwłaszcza na szkle i porcelanie).

Cyna.

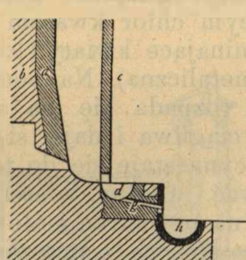
Znajomość cyny sięga zamierzchłej starożytności. Fenicyanie, Rzymianie i Grecy, którzy ją z Anglii sprowadzali, używali jej przeważnie na wyrób bronzów. Obecnie głównem miejscem znajdowania się i produkcyi cyny są wyspy Banka i Biliton; pozatem cyna otrzymywaną jest w Australii, w Peru, w Chili, w Boliwii, w Austryi i w Saksonii. Roku 1901 wyprodukowano ogółem około 86.000 t. cyny, której cena obecnie 240 marek za 100 kg wynosi.

Z kruszców cyny do otrzymywania jej służy tylko kasyteryt SnO_2. Minerał ten spotyka się jako t. zw. piaski cynowe (niem. Seifenzin) w postaci luźnych ziarn śród napływów i jako t. zw. cyna górska (Bergzinn) w łożysku pierwotnem śród granitu, syenitu, porfiru w towarzystwie pirytów, tlenku żelazowego i blendy. Osobliwie przydatnymi na wyrób cyny są piaski cynowe jako daleko czystsze, gdyż tutaj natura sama już dokonała oczyszczenia; podczas gdy cyna górska musi być jeszcze podda-

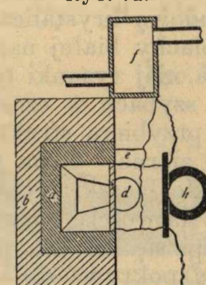
ną bardzo troskliwemu przygotowaniu. Otrzymywanie cyny odbywa się tylko drogą suchą przez redukcyę tlenku cynowego przy pomocy węgla. W wysokiej temperaturze w tym razie potrzebnej mogą się równocześnie redukować i inne metale, które będą cynę zanieczyszczać i czynić ją niezdatną do użytku. Poza tem przy procesie tym wynikają straty wskutek tego, iż tlenek cynowy posiada zarazem własności kwasu i zasady, a stąd równie łatwo z SiO_2 jak z zasadami przechodzi do żuzla (szlaki).

Dla usunięcia obcych części składowych i skały płonnej poddaje się rudy tłuczeniu i odpławianiu (szlamowaniu), następnie dla odpędzenia siarki, arsenu i antymonu praży się je i ponownie poddaje się je płukaniu. Miedź i bizmut zwykle usuwa się jeszcze za pomocą kwasu solnego. Zawartość wolframu, któraby cynę kruchą czynić mogła, wydziela się przez wyżarzanie rudy z solami metalów alkalicznych i ługowanie (wymywanie) utworzonych wolframianów tychże metalów. Otrzymany w rezultacie, około 60% Sn zawierający, miał kruszcowy redukuje się węglem w nizkich piecach spustowych (Spuröfen; ryc. 71 i 72) z dodatkiem obfitujących w cynę żuzlów, pozostałych od operacyj poprzednich i rozmai-

Ryc. 71.



Ryc. 72.



P i e c s z y b o w y u ż y w a n y w A l t e n b e r g u. *a* oprawa wewnętrzna zbudowana z granitu, *b* oprawa zewnętrzna, *c* ściana przednia. W ścianie tylnej dwie dysze doprowadzające wiatr z miechów. *d* przedtrzonie, *e* pochyłość po której szlaka (żuzel) spływa do naczynia z wodą, *f*, *g* kanał do ściągania cyny, *h* kotlina spustowa.

tych zawierających cynę odpadków (t. zw. Zinngekrätz—mieszanina tlenków cyny z cyną metaliczną). Stopiona cyna wraz ze szlaką zbiera się na przedtrzoniu i od czasu do czasu wypuszczaną bywa do kotliny spustowej. Szlaki (żuzle) studzi się (gasi się) wodą i przetapia się je znowu na cynę, która się większą czystością odznacza.

Daleko bardziej wydajną jest robota w piecu płomiennym, w którym miał kruszcowy z dodatkiem potrzebnej do redukcyi ilości węgla przy częstem mięszaniu (przegarnianiu) wystawia się na działanie wysokiej temperatury. Szlakę (żuzel) ściąga się przez odpowiedni otwór i dla znajdującej się w niej cyny znowu się przerabia. Cynę spuszcza się do kotliny spustowej.

Otrzymana w taki sposób cyna surowa zawiera jeszcze obce metale i musi być rafinowaniu poddaną. W Niemczech cel ten osiąga się, każąc roztopionej cynie zwolna przeciekać przez warstwę rozżarzonych węgli drzewnych. Cyna czysta odpływa, zbierając się we właściwem miejscu, żelazo zaś i inne metale, stopione z pewną ilością cyny, pozostają śród węgli w postaci niekształtnych, napół zakrzepłych ziarn (t. zw. Saiger-

dörner). Robotę tę nazywają „Pauschen“. Angielska metoda oczyszczania cyny surowej polega na powolnem roztapianiu jej na pochyłym trzonie pieca płomiennego (czynność ta nosząca w metalurgii niemieckiej nazwę Saigern ma na celu oddzielenie łatwotopliwego metalu od trudniej topliwych domieszek jego); poczem zebraną w kotle refinacyjnym cynę poddaje się jeszcze t. zw. biegunowaniu t. j. mieszaniu za pomocą tyczek ze świeżo uciętych gałęzi w celu utlenienia łatwiej dających się utleniać metali. W sposób takowy zanieczyszczenia zbierają się na powierzchni (jako t. zw. Poldreck) względnie zaś opadają na dno. Przez czerpanie odpowiedniemi łyżkami otrzymuje się czystą cynę.

Wydobywanie cyny z odpadków blachy białej rozłosło się dziś do rozmiarów wcale pokaźnej gałęzi przemysłu. Zwykle w tym celu stosowaną bywa elektroliza, przyczem obrzynki blachy białej, służąc za anody, zostają poddane działaniu prądu w kąpieli kwaśnej, (zakwaszonej kwasem siarczanym) albo też alkalicznej (o odczynie alkalicznym). Cyna (przy użyciu kwasu siarczanego także część żelaza) przechodzi do roztworu i wydziela się postaci gąbki na katodzie.

Własności. Cyna jest metalem barwy srebrzysto-białej wpadającej nieco w odcień niebieskawy, połysku mocnego; bardzo łatwo przybiera ona budowę krystaliczną i trzeszczy przy zginaniu. Jeżeli się powierzchnię blachy białej nagryzie zawierającym chlor kwasem solnym, to występują na niej rysunki (desenie) przypominające kwiaty lodowe, tworzące się na szybach w czasie zimna (mora metaliczna). Na mocnym mrozie cyna nieraz przybiera strukturę słupowatą i rozpada się na szare dające się rozcierać ziarna. Cyna jest nadzwyczaj ciągliwa i daje się wyklepywać na cienkie blaszki (cynfolia). W 200^0 cyna staje się do tego stopnia kruchą, że z łatwością pozwala się proszkować. Ciężar właściwy jej wynosi 7,29; topi się zaś ona przy 230^0. Cyna na powietrzu mało się zmienia; przy topieniu pokrywa się szarą powłoczką, złozoną z mieszaniny tlenku cynawego i cyny (Zinnkrätze) przechodzącą zwolna w żółtawo-biały dwutlenek cyny (popiół cynowy). Cyna używa się do wyrobu wszelakiego rodzaju naczyń, służących także do celów chemicznych (chłodnice, kotły), do cynowania żelaza (blacha biała), przedewszystkiem jednak do fabrykacyi aliażów (metal na dzwony, działa, metal brytański i t. d.). Ze związków cyny wymienić należy złoto żydowskie, tlenek cynawy wchodzący do składu emalii i glazur (polew, szkliw), sole cyny używane są w farbiarstwie.

Rtęć.

Wzmiankę o rtęci znajdujemy już u Teofrasta, na 300 lat przed Chrystusem. W wiekach późniejszych grała ona ważną rolę u alchemików w próbach przemiany metalów dokonywanych przez nich. Przez długie czasy otrzymywano ją w większej ilości w Hiszpanii, w Idryi (w Krainie) i w Palatynacie nadreńskim. Dzisiaj dostarczają jej dużo także Nowy Almaden (w Kalifornii), Peru, Chili, Meksyk, Chiny, Japonia i t. d.

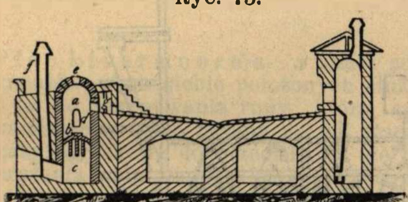
Roku 1901 wyprodukowała jej Ameryka Północna 992 t., Hiszpania 876 t., Austro-Węgry 540 t., Rosya 363 t., Włochy 273 t. i Meksyk około 350 t. Cena jej wynosi blizko 5,5 marek za kilogram.

Z rud rtęci przemysłowe znaczenie posiada prawie wyłącznie jeden tylko cynober. Minerał ten rzadko się trafia w masach zbitych, zwykle zaś jest w skale rozsiany i zmieszany ze smołą ziemną (rtęć wątrobowa), pirytem i tlenkami metalicznymi. Pewnej ilości rtęci dostarczają także niektóre zawierające ją minerały z rzędu siarkosoli (Fahlerze—rudy szare).

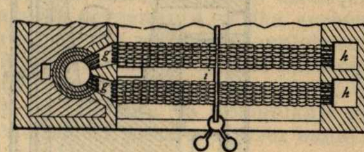
Otrzymywanie. Rtęć—jak dotychczas—otrzymuje się wyłącznie drogą suchą, korzystając z tej łatwości, z którą się ona destylować daje. Rtęć rodzima, zresztą nader rzadko w większej ilości trafiająca się, może być naturalnie bezpośrednio destylacyi poddawana. Z cynobru wyzwala się ją albo przez prażenie w dostępie powietrza albo też przez ogrzewanie cynobru z wapnem lub żelazem. ($HgS + 2O = Hg + SO_2$; $4HgS + 4CaO = 4Hg + 3CaS + CaSO_4$; $HgS + Fe = Hg + FeS$).

W zastosowaniu praktycznem znane są najrozmaitszej konstrukcyi piece, ułatwiające przebieg powyższych procesów. Przy otrzymywaniu rtęci przez proces prażenia używane bywają piece szybowe lub płomienne. Jednym z najdawniejszych pieców tego rodzaju jest t. zw. piec aludelowy z Almadenu w Hiszpanii o biegu przerywanym (ryc. 73—75).

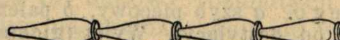
Ryc. 73.



Ryc. 74.



Ryc. 75.



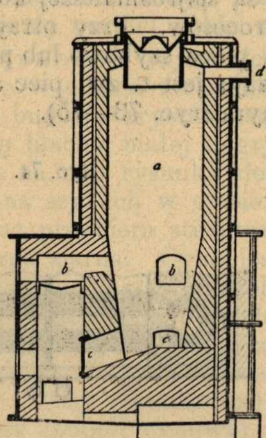
Piec aludelowy. *a* cylindryczny szyb piecowy, *b* licznymi otworami przebite sklepienie ceglane, poniżej którego palenisko *c*. *d* i *e* otwory do nabijania pieca, *f* komin. Pary rtęci i SO_2 przez otwory *g* wchodzą w sznury aludelowe (ryc. 76 aludele) i kanał, w którym zbiera się rtęć wypływająca z aludelów.

Piec nabija się naprzód kawałami skały płonnej, które się rozkłada bezpośrednio na ruszcie; na to sypie się rudę zawierającą 1—15% Hg, stanowiącą około $^2/_3$ całkowitego naboju pieca, następnie rudę o zawartości 25—30% Hg, a wreszcie rudę drobną (miał) i skorupy aludelowe (w celu odzyskania rtęci, którą są przesiąknięte). Po zamurowaniu otworów, które służyły do nabijania pieca, wszczyna się proces prażenia przez podłożenie ognia pod sklepienie ceglane. Spalanie dalsze podtrzymuje siarka rudy. Cała oparacya trwa około 3 dni. Para rtęci zagęszcza się w aludelach. Z aludelów, przypierających do kanału zbiornikowego, przez otwór w ich dolnej powierzchni rtęć spływa do tegoż kanału, a z niego do zbiorników. Strata rtęci przy tem urządzeniu jest dość znaczną, wynosi bowiem około 25%.

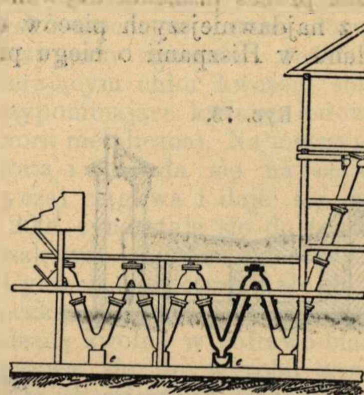
W konstrukcyach piecowych, używanych w Indryi do zagęszczania rtęci zamiast aludelów służą duże komory zagęszczalne, w których jednakże wiele rtęci w same ich ściany wsiąka. Prażenie odbywa się w piecach szybowych albo też w obitych blachą prażakach szuflowych. W tych ostatnich gazy paleniskowe okrążają naprzód spodek trzonu, a później dopiero przeciągają ponad nim. Piece szybowe o biegu przerywanym zostały przeważnie zarzucone, a natomiast wprowadzone są piece o biegu ciągłym. Takim piecem jest szybywy piec Exeli'ego (ryc. 76 i 77).

Piec ten obity jest żelaznemi płytami, aby rtęć przez ściany jego uchodzić nie mogła. Zagęszczanie się rtęci odbywa się w kolankowato zgiętych rurach z żelaza lanego, które swemi dolnemi otwartemi kolankami zanurzone są w naczyniach z wodą. Szeregi tych rur w końcu swym otwierają się jeszcze do komór zagęszczalnych.

Ryc. 76.



Ryc. 77.



Piec szybowy Exeli'ego. *a* szyb piecowy, *b* paleniska rusztowe (3), *c* otwory do wygrzebywania resztek od destylacyi. Wylot (gichta) zamknięty jest za pomocą właściwego stożka z uszczelnieniem wodnem, *d* otwór ujściowy dla gazów, *e* skrzynie napełnione wodą przeznaczone do chwytania rtęci.

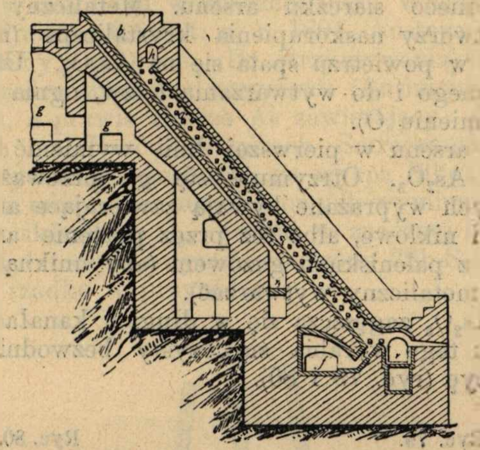
W Kalifornii do otrzymywania rtęci stosowany jest piec Knova podobny do prażaka Gerstenhöfera i piec Livermoore'a, zbudowany na wzór prażaka Hasenclevera i Helbiga (ryc. 78). Piece te służą do przerabiania rud tłuczonych.

Szczupłe zastosowanie mają metody odsiarczania cynobru za pomocą wapna i żelaza, gdyż są zbyt kosztowne. Używa się w tym razie rud bogatych i dokonywa operacyi w retortach wmurowanych w piec galeryowy. Zagęszczenie rtęci udaje się tutaj w zupełności, gdyż przytem żadne gazy (SO_2, gazy spalania) się nie rozwijają.

W aparatach zagęszczalnych obok ciekłej rtęci wydziela się jeszcze t. zw. s t u p p, mieszanina kuleczek Hg, tlenku rtęciowego, siarczanu i siarczku z węglowodorami, sadzą i t. d. Ze stuppu tego przez przepłukanie i prasowanie można większą część rtęci wydobyć; odpadki zaś przerabia się ponownie z rudami. W celu oczyszczenia rtęci przeciska się ją przez skórę, która zatrzymuje wszelki brud i amalgamaty.

Własności i zastosowanie. Rtęć jest barwy srebrzysto-białej, połysku metalicznego, ciekła przy zwykłej temperaturze; krzepnie w —40⁰, a wre w 360⁰. Hg z łatwością łączy się z wielu metalami na t. zw. amalgamaty, na czem właśnie opiera się zastosowanie jej do wydobywania metalów. Zwłaszcza w chemicznych i fizycznych pracowniach

Ryc. 78.



Piec Livermoore'a. *a* kanał pochyły. Do ogrzewania każdych takich dziesięciu kanałów, obok siebie położonych służy ruszt *r*; r_1 służy do ogrzewania spodka szybów. *b* lej do zasypywania rudy, która, spotykając na swej drodze wystające ogniotrwałe kamienie *c*, tylko zwolna na dół staczać się może. Wyskoki *d* na sklepieniu zmuszają gazy ogniskowe do przeciskania się przez rudę. *e* otwór przez który pozostałości od prażenia rudy zsuwają się do komory *f*, w której stygną. Komora ta komunikuje się z komorami zagęszczalnemi *g*. Para rtęci i gazy wychodzące z kanału *a* przez kanał *h* dostają się do komór *g*.

rtęć często bywa używana do budowy rozmaitych aparatów. Amalgamat cyny używany był dawniej na szeroką skalę do wyrobu zwierciadeł (t. zw. zwierciadeł rtęciowych). Ze związków rtęciowych większe znaczenie posiadają cynober (farba malarska), chlorek rtęciowy $HgCl_2$ (sublimat) jako energicznie działający środek antyseptyczny, chlorek rtęciawy, Hg_2Cl_2 (kalomel) jako lekarstwo na oczy i na cierpienia przewodu pokarmowego.

Arsen.

W starożytności znane były tylko oba związki arsenu z siarką realgar (czerwony) i aurypigment lub operment (żółty). Geber odkrył kwas arsenawy, z którego Albertus Magnus sam metal otrzymał. Arsen metaliczny sam przez się nieliczne znalazł zastosowania, natomiast związki arsenowe w czasach nowszych nabrały wielkiego znaczenia dla przemysłu.

Rudy arsenowe. W naturze pierwiastek ten spotyka się w postaci arsenu rodzimego (niem. Scherbenkobalt—kobalt skorupowy), dalej—

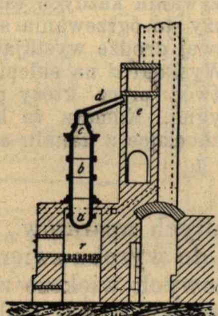
arsenopirytu $Fe_2As_2S_2$ i lelingitu $FeAs_2$. Poza tem arsen wchodzi do składu wielu pirytów zwłaszcza zaś rud kobaltowych i niklowych, przy wyprażaniu których otrzymuje się w postaci kwasu arsenawego.

Arsen metaliczny wyrabia się przez ogrzewanie arsenopirytu w retortach, do których w charakterze odbieralników przyczepia się zwinięte w rolki blachy żelazne i rury gliniane. Arsen destyluje się osiadając w odbieralniku, w retorcie zaś pozostaje siarczek żelaza. Do odbieralnika przechodzi także nieco siarczku arsenu. Metaliczny arsen ma barwę czarniawo-szarą i tworzy naskorupienia krystaliczne (niem. Fliegenstein). Sublimuje w 180°; w powietrzu spala się na As_2O_3. Używa się do fabrykacyi śrótu ołowianego i do wytwarzania t. zw. ognia indyjskiego (przez palenie As w strumieniu O).

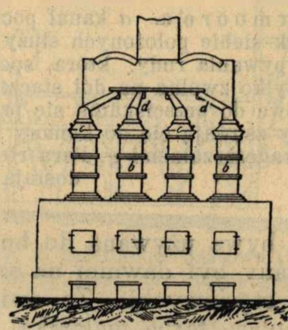
Ze związków arsenu w pierwszej linii wymienić należy bezwodnik kwasu arsenawego As_2O_3. Otrzymuje się go przeważnie z pyłu lotnego prażaków, w których wyprażane bywają zawierające arsen blenda cynkowa, rudy srebrne i niklowe, albo też przez prażenie arsenopirytu w piecach płomiennych z paleniskiem gazowem (aby uniknąć sadzy, przez którą mógłby się arsen metaliczny wytwarzać).

Uchodzący As_2O_3 zagęszcza się w długich kanałach, t. zw. jadochłonach. Z produktu tego wyrabia się czysty bezwodnik arsenawy przez powtórną sublimacyę (ryc. 79 i 80).

Ryc. 79.



Ryc. 80.



Piec do rafinowania (oczyszczania) arszeniku. *r* ruszt, *a* kotły do sublimowania z żelaza lanego, na które nasadza się pierścienie żelazne *b*. *c* hełm ołowiany połączony zapomocą rury *d* z komorą zagęszczalną *e*.

Jeżeli pozwolimy, aby zagęszczanie się As_2O_3 odbywało się w cylindrze żelaznym, to otrzymuje się to ciało w postaci masy szklistej, jako t. zw. białe szkło arsenowe. Kwas arsenawy służy do fabrykacyi zieleni szwajnfurckiej i innych przetworów arsenowych; do trucia zwierząt szkodliwych i jako środek redukcyjny.

Na użytek fabryk farb organicznych przerabia się As_2O_3 na kwas arsenowy, gotując As_2O_3 z kwasem azotowym albo też wprowadzając chlor do wody, w której znajduje się w zawieszeniu proszek As_2O_3.

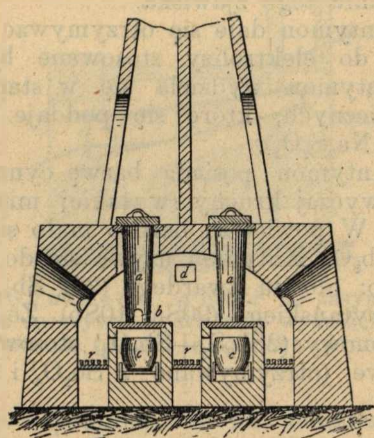
Rodzajem sztucznego realgaru jest t. zw. szkło czerwone (Rotglas) o zmiennej zawartości arsenu i siarki. Otrzymuje się je przez ogrzewanie mieszaniny pirytu i arsenopirytu w rurach opatrzonych odbieralnikami i przez przetapianie surowego produktu z dodatkiem siarki dla osiągnięcia jaskrawej barwy czerwonej.

Antymon.

Basilius Valentinus pierwszy otrzymał antymon z minerału, któremu Geber nadał nazwę „Antimonium“ (=antymonit lub antymon szary, niem. Grauspiessglanz). Związki antymonowe grały ważną rolę w medycynie. Obecnie dostarczają antymonu w znacznej ilości Wielka Brytania, Francya i Austro-Węgry (Francya 6.150 t. w r. 1894, Austrya 2.000 t. w r. 1895).

Kruszce antymonowe. Do otrzymywania antymonu w drodze hutniczej służy przedewszystkiem antymonit (Antimonium crudum) Sb_2S_3, częstokroć Ag, Au, a prawie zawsze As zawierający. Minerał ten występuje w Niemczech na Harcu, w górach Smreczyńskich i w Westfalii; w przepięknych kryształach dostarcza go wyspa Sikoku w Japonii południowej. Z innych minerałów antymonowych wymienić należy walentynit i senarmontyt, oba składu Sb_2O_3, ostatni w znacznej ilości znajdujący się w Algierze, i pirostybit czyli antymon czerwony $2Sb_2S_3+Sb_2O_3$. Antymon rodzimy trafia się rzadko w przyrodzie.

Ryc. 81.



Piec do odtapiania antymonitu (siarczku antymonowego). W każdym piecu znajdują się cztery rury *a* i trzy ruszty *r*. Boczne otwory *b* służą do wygarniania pozostałości i w czasie samego odtapiania bywają szczelnie zamknięte. Odtopiony siarczek antymonawy ścieka do umieszczonych na wózkach naczyń *c*. *d* wylot.

Otrzymywanie. Antymon przeważnie wyrabia się z antymonitu, który zazwyczaj przez odtapianie zostaje oddzielonym od skały i wzbogaconym. Odtapianie to prowadzi się w naczyniach glinianych, mających dno podziurawione i stojących nad podstawionym i mniejszych rozmiarów tyglami, do których ścieka stopiony Sb_2S_3 (ryc. 81). Aby uniknąć strat przez ulatnianie robotę wykonywa się w możliwie nizkiej temperaturze.

Metaliczny antymon wydziela się z antymonitu dwojakim sposobem: albo przez prażenie i następującą po niem redukcyę albo też przez robotę strącaną. W pierwszym przypadku ogrzewa się rudę na trzonie pieca płomiennego przy nizkiej temperaturze, wskutek czego powstaje Sb_2O_4 obok Sb_2O_3 i Sb_2S_2O. Część antymonu w postaci Sb_2O_3 ulatnia się i chwy-

taną bywa w komorach zagęszczalnych. Prażonkę topi się w piecu płomiennym wraz z sodą i węglem z dodatkiem rudy niewyprażonej (surowej) i żuzlów (szlak) pozostałych po operacyach poprzednich. Wydziela się przytem antymon metaliczny i żuzel, w którym obok siarczku sodu skupiają się w postaci siarczków metale zanieczyszczające.

Robota strącana polega na większem powinowactwie żelaza do siarki. Przy robocie tej 100 części siarczku antymonawego miesza się z 40 częściami żelaza i przetapia w tyglach grafitowych z przydatkiem soli glauberskiej i węgla, aby siarczek żelaza, którego ciężar właściwy bardzo zbliżony jest do ciężaru właściwego Sb, w połączeniu z siarczkiem sodu utworzył masę gatunkowo lżejszą i bardziej płynną.

Z senarmontytu otrzymuje się antymon surowy przez proste przetopienie go z sodą i węglem.

Antymon surowy (90—97% Sb) zawiera zwykle w postaci zanieczyszczeń As, Fe, Cu, Pb i S i rafinuje się przez stopienie w tyglu z siarczkiem antymonawym (także ze skłem antymonowem, solą glauberską i węglem) i sodą, wskutek czego metale zanieczyszczające w postaci siarczków wraz z Na_2S przechodzą do żuzla (szlaki). Czysty antymon zastygający pod żuzlem przedstawia powierzchnię promienisto-krystaliczną (gwiazda antymonowa); zawartość ołowiu, z wielką trudnością dająca się usunąć, przeszkadza występowaniu tego zjawiska.

Elektrolitycznie antymon daje się otrzymywać z roztworu antymonitu w siarczku sodu; do elektrolizy stosowane bywają żelazne katody i ołowiane anody. Antymon wydziela się w stanie czystym w postaci blaszek i łusek krystalicznych, które się poddaje stopieniu (z Na_2S powstają NaHS, Na_2S_2 i $Na_2S_2O_3$).

W ł a s n o ś c i. Antymon posiada barwę cynowo-białą, złam grubo blaszkowaty; jest nadzwyczaj kruchy (w takiej mierze, iż proszkować się daje); topi się w 440°. W powietrzu bardzo mało się zmienia; przy ogrzewaniu utlenia się na Sb_2O. Antymon używa się do przyrządzania rozmaitych aliażów, jako to: ołowiu twardego (20% Sb), metalu czcionkowego (Pb, Sn, Sb), metalu brytańskiego (90Sn, 10Sb). Ze związków jego w użyciu są cynober antymonowy ($2Sb_2S_3+Sb_2O_3$) stosowany jako farba malarska, szkło antymonowe (otrzymywane z Sb_2O_4 i siarczku sodu) służące do barwienia szkła.

Bizmut.

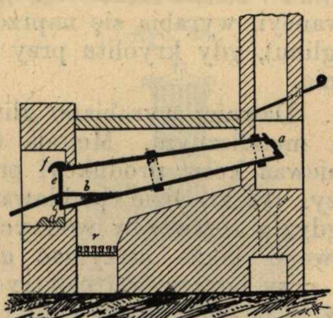
Bizmut znany jest już od wieku 15-go. Dopiero jednak w nowszych czasach zaczęto go w większych ilościach drogą hutniczą otrzymywać, przeważnie w Saksonii w fabrykach niebieskiej farby kobaltowej Oberschlema i Pfannenstiel. Produkcya bizmutu w Europie dochodzi rocznie około 25.000 kg, a z tego 20.000 kg przypada na saskie góry Kruszcowe. 100 kg bizmutu kosztuje obecnie około 120 marek.

Za m a t e r y a ł do otrzymywania bizmutu służy przedewszystkiem bizmut rodzimy (rozsiany w skałach pierwotnych w towarzystwie rud niklu i kobaltu), w daleko zaś szczuplejszej mierze bizmutyn (błyszcz

bizmutowy) Bi_2S_3 i ochra bizmutowa Bi_2O_3. Bizmut poza tem wchodzi jeszcze do składu rud innych jako to niektórych t. zw. rud szarych (Fahlerze), niektórych rud Ni, Co, Pb, Cu.

Dawniej otrzymywano bizmut przez proste odtapianie go (Aussaigern) od skały przylegającej (ryc. 82); odtapiany metal zawsze arsen pochłaniał. W saskich fabrykach niebieskiej farby kobaltowej wyrabia się obecnie bizmut z zawierających nikiel i kobalt rud bizmutowych, które się naprzód praży w celu wydalenia S i części arsenu, a następnie we właściwych tyglach stapia z węglem, żelazem i żuzlem (szlaką). Bizmut wydziela się przytem w stanie metalicznym i z łatwością daje się przez spuszczanie oddzielić i od złożonej z Ni, Co, Fe i As szpajzy, gdy ta już dostatecznie skrzepnie. Otrzymany bizmut surowy poddaje się jeszcze rafinowaniu, roztapiając go na ogniu drzewnym na słabo pochylonej płycie żelaznej. Czysty bizmut ścieka na dół i wylewa się do form. Bizmut przeznaczony do użytku leczniczego uwalnia się od arsenu przez stopienie z saletrą, kosztem której arsen się utlenia.

Ryc. 82.



Piec do odtapiania Günther'a. *a* otwór do zasypywania (nadawania) rudy *b* ruszt, na którym ruda spoczywa, *c* otwór do wypuszczenia wytopionego bizmutu *d* forma, do której wylewa się bizmut, *e* pokrywa obracająca się na zawiasie *f*.

Należy tu jeszcze wspomnieć, że na metaliczny bizmut przerabianą bywa także zawierająca go glejta (glejta zielona) otrzymywana przy kupelowaniu ołowiu zawierającego bizmut. Glejtę takową wytrawia się rozcieńczonym kwasem solnym, otrzymany roztwór traktuje się nadmiarem wody, aby strącić bizmut w postaci zasadowego tlenochlorku bizmutu. Rozpuściwszy raz jeszcze otrzymany osad ponawia się operacyę strącania i wreszcie przetapia BiOCl z węglem, sodą i wapnem w tyglach żelaznych.

Własności i zastosowanie. Bizmut posiada czerwonawo-białą barwę; jest bardzo kruchy, topi się w 260°. Służy do wyrobu łatwo-topliwych aliażów (stopów) takich jak: metal Rosé'go (2Bi, 1Pb, 1Sn — punkt topliwości 93°); metal Wood'a (7—9Bi, 4Pb, 2Sn, 1 do 2Cd — 71°); metal Lipowitz'a (15Bi, 8Pb, 4 Sn, 3Cd — 60°). Związki bizmutowe znalazły zastosowanie w medycynie i w kosmetyce.

Glin.

Glin metaliczny po raz pierwszy otrzymany został przez Wöhler'a w roku 1827 przez redukcyę chlorku glinowego potasem metalicznym. Henryk St. Claire Deville, dzięki poparciu jakie pracom jego udzielał Napoleon III, stał się później założycielem fabrycznego otrzymywania glinu. Fabrykacya tego metalu na wielką skalę drogą elektrolityczną zaczęła się dopiero od r. 1886, zdążyła już jednak obniżyć cenę jego z 70 marek za kilogram do ceny obecnej 2 marek. Roku 1900 towarzystwo przemysłu glinowego w Neuhausen wyprodukowało 2,500.000 kg, Anglia 560.000 kg, Francya 1,500.000 kg, Stany Zjednoczone 3,250,000 kg.

Glin występuje w naturze w ilościach olbrzymich zwłaszcza w postaci rożmaitych krzemianów, które jednakże nie przedstawiają materyału podatnego do wyrobu tego metalu. Za rudy glinowe w ściślejszem znaczeniu tego wyrazu uważać można tylko bauksyt i kryolit. Z bauksytu, mieszaniny wodzianów glinu i żelaza (żelazowego), po raz pierwszy znalezionego w Baux w Prowancyi, wyrabia się naprzód czystą glinkę do elektrolizy (patrz siarczan glinu), gdy kryolitu przy wytapianiu glinu używa się częstokroć bezpośrednio.

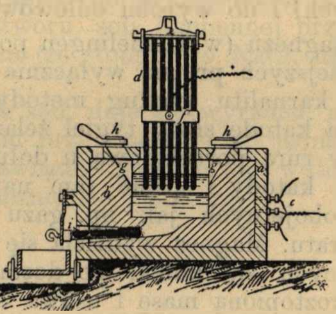
Otrzymywanie. Dawniej wyrabiano glin przez rozkład chlorku glinowo-sodowego sodem metalicznym. Metoda ta jednak została w zupełności zarzuconą, ponieważ koszt produkcyi przy metodzie elektrolitycznej jest daleko mniejszy. Elektrolizie poddawane być mogą tylko stopione związki glinowe, gdyż z roztworów wodnych metaliczny glin otrzymać się nie daje. Usiłowano także otrzymać glin przez redukcyę jego tlenku za pomocą węgla przy ogrzewaniu elektrycznem. Próby te jednak nie powiodły się, gdyż z powodu wielkiego powinowactwa metalu do węgla otrzymuje się w tym przypadku węglik glinu. Drogą tą dają się wytwarzać tylko stopy glinu z miedzią, żelazem i t. d.

Elektrolityczne otrzymywanie glinu odbywa się według sposobu Héroult'a, stosowanego przez rozmaite fabryki glinu w odmianach bliżej nieznanych. W zasadzie w sposobie tym ma się do czynienia z elektrolizą tlenku glinowego rozpuszczonego w stopionym kryolicie. Al_2O_3 rozpada się przytem na glin, wydzielający się na katodzie i na tlen, który łączy się z węglem anody na tlenek węgla. Ciepła niezbędnego do stopienia dostarcza jednocześnie ten sam prąd, który dokonywa elektrolizy. Siłę tego prądu reguluje się tak, aby otrzymać temperaturę cokolwiek wyższą od punktu topliwości elektrolitu. Z tego też powodu do pomieszczenia masy stopionej mogą służyć dowolnej konstrukcyi naczynia, gdyż przez chłodzenie zzewnątrz można ich zniszczeniu zapobiedz. Jako wzór pieca glinowego przytoczyć można piec Héroult'a (ryc. 83), który w istocie swej powinienby zbliżonym być do pieców stosowanych w technice, ale trzymanych w tajemnicy. Za naczynie do topienia służy tutaj żelazna skrzynia *a* wyłożona węglem *b*, stanowiąca jednocześnie katody, przy *c* z biegunem ujemnym połączona. W wydrążenie tego naczynia wchodzi połączona ze źródłem prądu (ruchoma) anoda *d*, utworzona z większej ilości prętów lub płyt węglowych. Otwory *g*, przykryte pokrywkami *h*, służą do wrzucania materyału. Z początku pomiędzy anodą a katodą wytwarza się łuk woltaiczny wskutek czego kryolit zostaje stopionym.

Następnie dodaje się w odpowiedniej ilości tlenku glinu i zaczyna wytapiać glin, który zbiera się na dnie naczynia, tworząc właściwą katodę. Położenie anody reguluje się wtedy w sposób taki, aby prąd przechodził przez stopioną mieszaninę kryolitu i glinki, skutkiem czego glin wydziela się na katodzie, anoda zaś ulega powolnemu spalaniu. Glin, ktkry otrzymuje się w początkach operacyi, jest mocno zanieczyszczony; przedewszystkiem skupia się w nim wszystek krzem zawarty w kryolicie. Dlatego też produkt ten wypuszcza się nazewnątrz przez kanał *i* dopóty, póki się nie pojawi czysty glin. Od czasu do czasu dodaje się małemi porcyami świeżej glinki dla zastąpienia zużytej. Zależnie od rozmiarów (wielkości) pieca, zużycie prądu wynosi 10,000 amperów i więcej przy napięciu wynoszącem 12—15 woltów. Tym sposobem do wydzielenia 1 kg glinu trzeba około 44 HP godzin. Glin otrzymany odznacza się wielką czystością, zawierając nieznaczną tylko domieszkę Na, C, Fe i Si.

Aliaże glinu z miedzią lub żelazem można wyrabiać według sposobu braci Cowles, t. j. przez redukcyę tlenku glinowego za pomocą węgla w obecności metalów odnośnych. Niezbędnego ciepła dostarcza silny prąd elektryczny, który spotykając na swej drodze opór w postaci węgla wy-

Ryc. 83.



Piec glinowy Héroult'a.

twarza natężony żar biały i w ten sposób sprowadza reakcyę pomiędzy składnikami stłoczonej na przebiegu swoim mieszaniny. Obecnie jednak zwykle otrzymuje się pomienione aliaże przez proste stapianie glinu z metalami odnośnymi.

Własności. Glin metaliczny wyróżnia się swoją barwą białą, małym ciężarem właściwym (2,6), wielką wytrzymałością i ciągliwością, znacznem przewodnictwem elektrycznem, jako też niezmiennością na powietrzu. W wysokiej temperaturze łączy się energicznie z tlenem, odbierając go wielu tlenkom metalicznym z wytwarzaniem nadzwyczaj wysokich temperatur. Na tej własności polega stosowanie glinu do otrzymywania inaczej trudnodostępnych metali w stanie stopionym, jako to chromu czystego, manganu i t. d. (metoda Goldschmidt'a), a również używanie go do usuwania tlenu ze stopionych metali. W ten sposób duże ilości glinu zużywają się w technice na wyrób ścisłych żelaznych i stalowych odlewów. Z powodu swojego małego ciężaru właściwego glin służy do fabrykacyi instrumentów naukowych i tych części maszyn, które muszą lekkością się odznaczać. Do wyrobu naczyń kuchennych, a także naczyń do picia i przechowywania rozmaitych napojów glin okazał się zupełnie odpo-

wiednim materyałem, ponieważ jest bardzo odporny na działanie kwasów i nie posiada własności trujących. Z aliażów glinu większe znaczenie posiada bronz glinowy, odznaczający się niezwykłą wytrzymałością i trwałością, używany do wyrabiania różnych części maszyn. W czasach ostatnich zaczęto także wyrabiać aliaż (stop) glinu z magnezem, noszący nazwę „magnalium“ (o zawartości 75 do 90% Al); aliaż ten cechuje się srebrzysto-białą barwą, wielką trwałością i małym ciężarem właściwym, a przytem z łatwością daje się obrabiać.

Magnez.

Drogą elektrolityczną magnez otrzymany został w r. 1852 przez Bunsena, który rozkładowi poddawał w tym celu stopiony chlorek magnezowy. Używa się magnezu głównie do wytwarzania jaskrawego światła (dla t. zw. momentalnych lub błyskawicznych zdjęć fotograficznych w nocy i do pochodeń optycznych) i do wyrobu odlewów niklowych.

Do wytwarzania magnezu (w Hemelingen pod Bremą i w Griessheim) stosuje się za dni dzisiejszych prawie wyłącznie elektrolizę bezwodnego, stopionego, sztucznego karnalitu podług metody Grätzela. Za naczynie do topienia i zarazem za katodę służy tygiel żelazny; anodę zaś stanowi pręt węglowy otoczony rurą porcelanową u dołu otwartą, aby chlor nie mógł kierować się do katody i spalać tam napowrót magnezu. Przez przepuszczanie gazów obojętnych jak np. gazu świetlnego, wypędza się ustawicznie chlor z aparatu. Magnez wydziela się na ścianach tygla w postaci stale powiększających się kulek; po dostatecznie długiem trwaniu elektrolizy wylewa się roztopioną masę i usuwa się magnez przez oskrobanie ścian tygla. Produkt ten przetapia się pod warstwą karnalitu i puszcza się w handel zwykle pod postacią wstęgi i drutu albo też proszku.

Sód i potas.

Potas i sód w stanie metalicznym po raz pierwszy otrzymał Davy przez elektrolizę ich wodzianów. Sód posiadał dawniej przez długie lata większe znaczenie jako środek używany do fabrykacyi glinu. Obecnie używa się go głównie do syntezy i redukcyi związków organicznych. Potas właściwie nie znalazł zastosowania w tochnice, ponieważ działa zbyt energicznie (wybuchowo) a poza tem jest daleko droższy od sodu.

Sód otrzymywać można przez ogrzewanie mięszaniny węglanu sodu z węglem albo też z wodzianu sodu według rozmaitych metod. W celu zredukowania węglanu sodu za pomocą węgla miesza się 30 części wysuszonej sody z 13 częściami węgla drzewnego i z 5 częściami kredy (ta

ostatnia jako materyał mający pochłaniać topiącą się masę); mieszaninę tę umieszcza się w rurce, która dla ochrony od gazów ogniskowych otoczona jest rurą szamotową. Rura ta zapomocą krótkiej rurki żelaznej połączona jest z płaskim żelaznym odbieralnikiem, w którym zagęszcza się wydzielający się z roztopionej w temperaturze żaru białego masy i uchodzący w postaci pary sód.

$$Na_2CO_3 + 2C = 2Na + 3CO.$$

Otrzymany sód przetapia się pod warstwą nafty, przeciska przez worek płócienny i odlewa w pręciki. Z wodzianu sodu otrzymuje się sód przez odtlenianie zapomocą węglika żelaza FeC_2 według pomysłu Castnera albo też za pomocą węgla według metody Netto'a. Lepiej jednakże cel ten osiąga się na drodze elektrolitycznej metodą Castnera w sposób następujący. Wodzian sodu poddaje się naprzód stopieniu w dużym tyglu żelaznym; podczas elektrolizy temperatura nie powinna przekraczać 350°, gdyż inaczej zaraz Na_2O powstaje. Zarówno anoda jak katoda spółśrodkowo rozmieszczone (z katodą od środka), składają się z żelaza i przedzielone są za pomocą przepony (diafragmy) z siatki drucianej. Na katodzie obok wodoru wydziela się sód metaliczny, który ustawicznie wybiera się za pomocą czerpaków w kształcie sitka. Elektroliza poza tem służyć może do wytwarzania stopów sodowych jak np. amalgamat sodu (z roztworu soli kuchennej przy użyciu rtęci za katod) albo stop ołowiu z sodem (ze stopionego NaCl, używając za katod ołowiu płynnego).

Potas, podobnie jak sód, daje się wyrabiać przez żarzenie mieszaniny węglanu potasu z węglem przy operacyi tej jednakże wytwarza się karbonylek potasu $K_6C_6O_6$, związek gwałtownie wybuchający, wskutek czego koszty tego procesu znacznie się podnoszą.

Miedź.

Już w okresie bronzowym wyrabiano narzędzia i broń z miedzi. Znalezisko główne metalu tego w czasach starożytnych znajdowało się na Cyprze; stąd pochodzi łacińska nazwa miedzi. Stany Zjednoczone stoją na czele producentów miedzi; za niemi idzie Hiszpania, Japonia, Chili i Prusy. Wskutek wielkiego wzrostu produkcyi cena miedzi spadła znacznie, a mianowicie z 235 marek w r. 1855 na 110 mk w grudniu 1902 r. za 100 kg. W 1900 roku produkcya świata wynosiła 486.084 tonn; z tego wytworzyły: Stany Zjednoczone 268.787 t, Hiszpania 52.872 t, Japonia 27.840 t, Chili 25.700 t, Australia 23.000 t, Niemcy 20.410 t.

W ł a s n o ś c i i z a s t o s o w a n i e. Miedź jest to jedyny metal o barwie czerwonej; pomimo wielkiej swej twardości jest ona bardzo ciągliwa i może być wskutek tego przerabiana na cienką blachę i drut. Punkt topliwości 1090° C. Topi się o barwie zielonej. Ulatnia się w płomieniu gazu piorunującego. Ciężar właściwy miedzi handlowej, zawierającej 0,2—1,5% zanieczyszczeń wynosi 8,2—8,5, miedzi zaś kutej 8,9. W żarze czerwonym jasnym, miedź daje się łatwo spajać, lecz w blizkości punktu

topnienia jest tak krucha, że daje się proszkować. Miedź nie jest łatwo zlewna. Rozdyma się ona w czasie odlewania a po walcowaniu posiada miejsca porowate, nieścisłe, co tłomaczy się przez pochłanianie niektórych gazów (H, CO, węglowodorów, a szczególniej SO_2) w czasie topienia miedzi i jej zastygania powolnego. Gdy miedź ogrzaną zostanie do żaru czerwonego, pokrywa się ona cienką warstwą tlenku miedziawego względnie miedziowego; na wilgotnem powietrzu, zawierającem w sobie dwutlenek węgla, pokrywa się ona powłoką węglanu zasadowego. Rozpuszcza się miedź w kwasie azotowym i zgęszczonym kwasie siarkowym, w rozcieńczonym zaś kwasie siarkowym tylko w dostępie powietrza.

Składniki obce, zawarte w różnych gatunkach miedzi w ilościach nieznacznych wpływają ujemnie na wytrzymałość, giętkość, kowalność i przewodnictwo elektryczne. Nieznaczne ilości bizmutu (przymieszka najszkodliwsza) wywołuje łamliwość na zimno i na gorąco, a więc działa szkodliwie, gdy miedź uledz ma walcowaniu. Żelazo i antymon nie mają tak złego wpływu, jak to przypuszczano powszechnie. Doświadczenie dowiodło, że pewne metale szkodzą znacznie więcej, gdy znajdują się w postaci ziarek niż gdy występują jako tlenki lub sole. Nieznaczna ilość antymonitu i bizmutu nie tak szkodliwie działa na własności miedzi jak bizmut i antymon wydzielony z miedzi w czasie rafinowania jej za pomocą „drażnienia“ (biegunowania). Miedź taka jest krucha na gorąco.

Miedź posiada wielkie zalety techniczne i znajduje szerokie i różnorodne zastosowanie. Wytrzymałość, ciągliwość, oporność na zerwanie, gięcie, dobre przewodnictwo ciepła umożliwiają używanie metalu tego w stanie walcowanym lub kutym do wyrobu wielkich naczyń (kotłów, panwi, chłodnic i t. p.) w wielkim przemyśle chemicznym szczególniej zaś w przemyśle gorzelniczym, piwowarskim i cukrowniczym. Blacha miedziana służy do wyrobu naczyń kuchennych, okuć statków parowych, gilz do nabojów i t. d. Wybitne przewodnictwo elektryczne spowoduje wielkie zapotrzebowanie metelu tego w elektrotechnice. Z wielką łatwością daje ona stopy z metalami. Staje się ona wskutek tego zlewną i twardszą i służy za materyał do wyrobu cennych stopów, mających doniosłe znaczenie. Do nich zaliczyć należy różne gatunki bronzów: bronz armatni (89—90% Cu, 10—11% Sn), bronz do odlewania dzwonów (77—80% Cu, 20—23% Sn), bronz rzeźbiarski (30—90% Cu, 3—8% Sn, 1—10% Zn, 1—3% Pb), bronz do monet (monety niemieckie bite są z 95% Cu, 4% Sn, 1 Zn), bronz maszynowy (74—90% Cu, 3—18% Sn, 2—10% Zn, czasem 4—8% Pb), bronz fosforowy, manganowy, glinowy (90—95% Cu, 5—10% P, Mn, Al; mosiądz (60—81% Cu) 30—19% Zn) i wiele innych.

R u d y m i e d z i a n e. Miedź rodzima znajdaje się w wielkich ilościach nad Jeziorem Wyższem. Znajdowano czasami bloki ważące do 2000 ton. Piasek miedziany (cubarilla znajduje się w Peru, Bolivii, Chili i zawiera 60—90% Cu. Najważniejszą rudą miedzianą jest jednak chalkopiryt czyli piryt miedziany ($Cu_2S + Fe_2S_3$), zawierający 34,5% Cu i przymieszki złota i srebra. Dalej idzie chalkozyn (błyszcz miedziany) Cu_2S z 79,8% Cu; pstra ruda miedziana (bornit) $3Cu_2S + Fe_2S_3$ z 55,5% Cu, szara ruda miedziana (Fahlerz) ($4R_2S$, Q_2S_3; R = Cu, Ag, Hg, Fe, Zn, Q = As, Sb z 33—52% Cu), kupryt (Cu_2O z 88,8% Cu), malachit ($CuCO_3 + Cu(OH)_2$ z 57,3% Cu), azuryt ($2CuCO_3 + Cu(OH)_2$ z 55,1% Cu), piryt siarkowy zawierający zmienną zawartość miedzi (3—4%). Znaczenie podrzędne posiadają burnonit, famatinit, enargit i atakamit. Królestwo Polskie posiada rudy miedziane w Kieleckiem. Kopalnie miedzi były w ruchu

za czasów dawnych i za czasów Księstwa Warszawskiego. Początki produkcyi odnieść należy do wieku XII-go. Obecnie w ruchu jest Miedzianka pod Chęcinami, prowadzona przez pp. Łaszczyńskich. Wywożą oni koło 1000 pudów rocznie.

Otrzymywanie miedzi.

Otrzymywanie miedzi uskutecznia się drogą suchą i drogą mokrą. Sposób pierwszy służy do przerobu miedzi rodzimej i bogatych rud miedzianych, drugi zaś do przerobu rud biedniejszych lub produktów hutniczych z zastosowaniem ewentualnem elektrolizy.

I. Droga sucha. Wszystkie metody tej grupy pracują na miedź surową, przerabianą następnie na czysty metal zapomocą rafinacyi.

Najważniejszą rudą jest piryt miedziany, zawierający obok miedzi żelazo i siarkę i cały szereg innych pierwiastków jako to Pb, Zn, Ni, Co, As, Sb, Sn, Ag, Au. Ponieważ samo prażenie i idące za niem topienie odtleniające nie dają dobrej miedzi czarnej, stosować wypada w tym celu szereg operacyi. Piryt siarkowy ulega więc tylko częściowemu prażeniu; pozostaje dość siarki, aby mogła ona związać miedź w czasie topienia. Arsen i antymon ulatniają się częściowo, częściowo zaś przeistoczają się w arseniany i antymoniany. Fe, Zn, Pb, Ni i Co ulegają utlenieniu. Prażonka zostaje stopioną po zmieszaniu z węglem i roztopami (topnikami). Część metali obcych, których tlenki utleniają się trudniej od tlenku miedzi lub jego siarczanu, przechodzą z roztopami do szlaki (żuzla), a miedź i części żelaza wraz z siarką dają kamień surowy. O ile jest on dość czysty może uledz wyprażeniu ostatecznemu i przetopieniu z węglem na miedź czarną. Przeważnie jednak powtarzać należy kilkakrotnie wyprażanie niezupełne i przetopienie w celu otrzymania kamienia powtórnego, zawierającego wysoki procent miedzi i pozbawionego o ile możności antymonu i arsenu.

O ile przerabiać wypadnie rudy tlenowe np. kupryt lub malachit, można je poddać bezpośredniemu przetopieniu z węglem i odpowiedniemi roztopami. Ponieważ jednak powstają tu zwykle znaczne straty miedzi wskutek zżuzlowania się jej, rudy tego rodzaju dodawane bywają przeważnie do rud siarkowych i wraz z niemi ulegają przerobowi.

Odróżniamy procesy niemiecki, angielski i amerykański. Proces niemiecki i amerykański wykonywany jest w piecach szybowych, angielski zaś w płomiennych.

Proces niemiecki i amerykański. Rudy ulegają najpierw wyprażeniu w stosach lub prażakach pionowych. Otrzymany w ten sposób dwutlenek siarki przerabiany bywa zwykle na kwas siarczany. Prażaki opisane zostaną obszerniej w rozdziale o kwasie siarczanym. Utleniamy część tylko siarki; miedź przejść powinna w następującym po prażeniu przetapianiu odtleniającem co najmniej w Cu_2S. W okolicach biednych paliwem, gdzie bezwodnik siarkowy nie jest szkodliwy dla mieszkańców okolicznych, stosowane bywa tak zwane prażenie jądrowe, polegające na powolnem wyprażeniu brył rudy w stosach lub prażakach o trzonie pionowym. Miedź skupia się wtedy we wnątrzu kawała, gdy zewnątrz powstaje pulchna warstwa tlenku żelaza, która może zostać odbitą.

Prażonka składająca się z tlenków, siarczanów i siarczków przeważnie miedzi i żelaza ulega tak zwanemu przetapianiu na kamień surowy, mającemu za zadanie zżuzlenie żelaza i zebranie miedzi w kamienie. Ma

to miejsce w piecach szybowych po dodaniu ilości niezbędnych węgla i roztopów krzemowych. Tlenek żelazowy odtlenia się w żelazawy $Fe_2O_3 = FeO + O$, ten ostatni z krzemionką daje żuzel (surowy). Unikać tu należy za wysokiej temperatury, gdyż nastąpić może całkowite odtlenienie tlenku żelazowego i wydzielenie się żelaza w postaci zamrozów (wilków). Przy przerobie rud bogatych żelazem używane są piece czerpakowe (p. ryc. 23), dające możność łatwiejszego usuwania zamrozów. Gdy rudy są ubogie w żelazo korzystniejsze jest używanie pieców szybowych z otwartą lub zamkniętą piersią (p. ryc. 21, 22), gdyż dają one możność dobrego rozdzielenia szlaki od kamienia. Powstająca w tej operacyi miedź czarna łączy się w kamieniu z siarką ponownie. Procesy chemiczne prowadzące do powstawania kamienia surowego są następujące:

Odtlenianie siarczanu miedzi samego lub wraz z tlenkiem miedzi w Cu_2S:

$$2CuSO_4 + 3C = Cu_2S + SO_2 + 3CO_2.$$
$$2CuSO_4 + 2CuO + 5C = 2Cu_2S + 5CO_2.$$

Przeprowadzenie tlenku miedzi przez siarczek żelaza w Cu_2S idzie podług równania:

$$2CuO + FeS + SiO_2 = Cu_2S + FeSiO_3.$$

Przemiana miedzi odtlenionej z siarczkiem żelaza w Cu_2S:

$$2Cu + FeS = Cu_2S + Fe.$$

Siarczek żelaza posiada największe znaczenie dla procesu przetapiania; o ile obecny jest siarczek żelaza miedź nie przechodzi do szlaki, lecz skupia się w kamieniu w postaci Cu_2S.

Przymieszki zawarte w rudzie zachowują się najrozmaiciej. ZnO przechodzi częściowo do szlaki (żuzla) ulatnia się w postaci pyłu cynkowego lub przechodzi do kamienia jako ZnS. Pb, Ag, Au przechodzi do kamienia. Antymoniany i krzemiany ulegają odtlenieniu; Sb i As albo ulatniają się lub też w większych ilościach tworzą szpajzy, zawierające również Co, Ni, Fe i zbierające się pod kamieniem surowym. Siarczan baru i wapnia przechodzą w siarczki i przyczyniają się do usiarczenia miedzi.

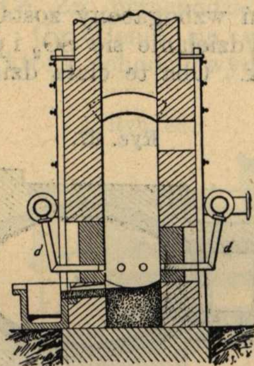
Piece używane do wytapiania podobne są do wielkich pieców służących do wytapiania żelaza (ryc. 84 i 85). W ostatnich czasach używane są często piece bez muru, składające się tylko ze ścian wewnątrz pustych, w których cyrkuluje woda (Water jakets). Wysokość pieców waha się między $3^1/_2$—9 m.

W ostatnich czasach w Ameryce Północnej kamień otrzymywany jest za pomocą tak zwanego pyritic smelting (topienia pirytowego) dokonywanego również w piecach szybowych. Piryty z bardzo nieznaczną ilością paliwa (3 części koksu na 100 części rudy) ulegają przetopieniu w piecach na kamień, gdyż piryt siarkowy FeS_2 posiada nadmiar siarki, który wystarcza do wytworzenia niezbędnej ilości ciepła do podtrzymania procesu hutniczego. Znaczna część żelaza przeistacza się tu w FeO, dający z krzemionką szlakę. Miedź zbiera się w postaci Cu_2S w kamieniu.

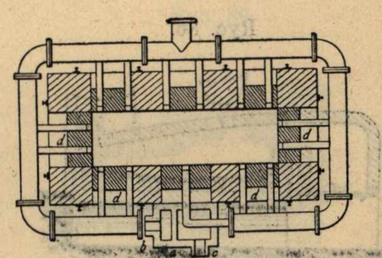
Kamień surowy zawiera 25—45% Cu. Ulega on ponownemu prażeniu w prażakach, aby następnie przez topienie koncentracyjne przejść w kamień wtórny, zawierającej 50—75% Cu. Szlaki powstające przy tej ope-

racyi zawierają znaczne ilości miedzi i służą za roztop w topieniu powtórnem. Kamienie biedne miedzią ulegać muszą wielokrotnemu prażeniu i przetopieniu. Topienie koncentracyjne dokonywane bywa w piecach szybowych. W ostatnich czasach jednak używane są do tego i piece płomienne (Mansfeld, Freiberg). Kamień wtórny ulega prażeniu całkowitemu w piecach odpowiednich. Prażonka zawiera przeważnie tlenki, nieznaczne ilości siarczanów i siarczków i zostaje przetopioną z węglem w piecu z piersią otwartą. Nieznaczna ilość miedzi zawartej tworzy z siarką tak zwany kamień wzbogacony, który uniemożliwia przechodzenie miedzi do szlaki. Pozostała ilość tlenku miedzi odtlenia się w miedź metaliczną, w której zbierają się wszyztkie inne metale jako przymieszka. Produkt hutniczy spuszczony zostaje stopniowo przez oba upusty. Miedź czarna zostaje oddzielona od kamienia wzbogaconego i ulega dalej rafinacyi.

Ryc. 84.



Ryc. 85.



Piec do wytapiania miedzi (Orfordski). Piec ten posiada przekrój prostokątny i ściany pionowe. Jest to piec szybowy z piersią otwartą o jednej stronie roboczej. *d* dysze—po sześć z każdej strony podłużnej i po dwie w ścianach krótkich, *a* kotlina zewnętrzna, podzielona na dwie części zapomocą ściany poprzecznej, niedochodzącej do dna, *b* i *c* rynny upustowe do kamienia i żuzla na różnym poziomie.

Proces angielski. Angielski proces otrzymywania miedzi czarnej polega na dokonaniu szeregu operacyi w piecu płomiennym. Rudy wyprażone częściowo ulegają topieniu na trzonie pieca płomiennego wyłożonym szlaką i piaskiem, przy zamkniętych drzwiczkach roboczych. Powstaje kamień i szlaka podług następujących równań:

$$Cu_2S + 2CuO = 4Cu + SO_2$$
$$Cu_2S + Cu_2SO_4 = 3Cu + 2SO_2$$
$$6CuO + 4FeS = 3Cu_2S + 4FeO + SO_2$$
$$2Cu + FeS = Cu_2S + Fe$$
$$Fe_2O_3 + Fe = 3FeO$$
$$FeO + SiO_2 = FeSiO_3.$$

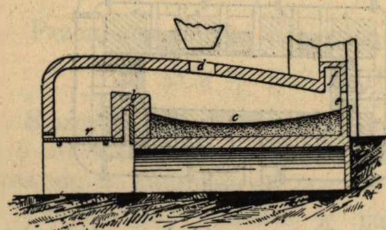
Szlaka powstająca zawiera w sobie cokolwiek miedzi i bywa usuwana, gdy kamień surowy zostaje spuszczony do form z piasku lubześrótowany przez wpuszczenie do wody. Piec płomienny do wytapiania miedzi wyobraża rycina 86 i 87.

Kamień surowy ulega również częściowemu prażeniu (co daje się uskutecznić w stosach lub piecach płomiennych) i przetopieniu na kamień wzbogacony. W Swansea podczas topienia na kamień wzbogacony do wyprażonego kamienia surowego dodawane są bogate siarkowe rudy miedziane, nie zawierające prawie wcale żelaza; spowodowuje to wydzielanie bezwodnika siarkawego (SO_2) powstającego z O prażonkowego i części S, zawartej w rudzie; pozostała siarka daje z miedzią tak zwany kamień biały (white mate). Obecnie FeO zżuzla się za pomocą dodania SiO_2 do roztopu.

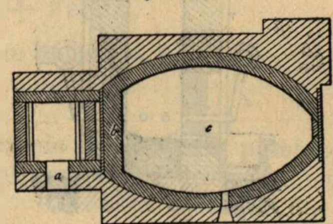
W czasie topienia na kamień wzbogacony wydziela się czasami i miedź metaliczna (t. zw. bottom—dno) powstająca przez działanie Cu_2S na CaO. Wchłania ona w siebie i zawarte w kamieniu zanieczyszczenia w postaci As, Sb, lecz również i Au i Ag. Pochłanianie Au i Ag spowodowuje dążenie do wytwarzania tych osadów miedzianych w celu skoncentrowania w nich metalów szlachetnych.

W celu otrzymania miedzi czarnej kamień wzbogacony zostaje przetopiony w piecu płomiennym, co wywołuje wydzielanie się SO_2 i przeistoczenie części siarczku miedziowego w tlenek. Oba te ciała działają na

Ryc. 86.



Ryc. 87.



Angielski piec płomienny. *r* ruszt, *a*, *b* próg, *c* ognisko, *d* lej umieszczony w sklepieniu do ładowania, *e* otwór roboczy, *f* wylot gazowy, *g* upust do kamienia.

siebie w temperaturze wyższej i dają miedź czarną. Szlaka powstająca przy tej operacyi jest bogata w miedź i zostaje użyta ponownie do przetopienia na kamień wzbogacony.

Często łączy się proces niemiecki z angielskim przez otrzymywanie kamienia w piecu szybowym, a prażenie i otrzymywanie miedzi czarnej dokonywa się w piecu płomiennym. Proces angielski pozostawia w szlace dużo miedzi, lecz miedź daje czystszą, gdyż odpada tu silne działanie odtleniające węgla.

Proces Bessemera. Wielka ilość operacyi, związanych z otrzymywaniem miedzi czarnej czynią proces nadzwyczaj drogim i wymagającym wiele czasu. Manhésowi udało się zmodyfikowanie procesu Bessemera do otrzymywania miedzi (w Rosyi Auerbachowi), co spowodowuje znaczne uproszczenie operacyi przetapiania. Praca idzie w ten sposób, że w gruszce o specyalnej budowie otrzymywany jest przez pierwsze dmuchanie kamień o 40—60% Cu. Kamień ten zostaje następnie przetopiony w kupolaku i wlany do ogrzanego silnie konwertora. Grusza Bessemera nachyloną zostaje w ten sposób, aby wiatr przechodził przez warstwę odpowiednią stopionego kamienia; spowoduje to spalenie siarki i przeistoczenie żelaza w tlenek FeO. FeO zostaje wchłonięty przez kwarcową zaprawę gruszy;

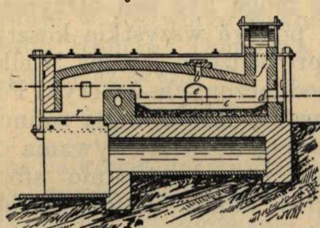
inne zanieczyszczenia ulatniają lub zżuzlają się; powstaje tlenek miedziowy Cu_2O, działający na niezmieniony Cu_2S i wydzielający miedź, która osiada na dno gruszy, pochylanej coraz bardziej, aby wiatr przechodził tylko przez warstwę stopionego kamienia, a nie przez miedź (co mogłoby spowodować jej zastygnięcie).

Gdy rozłożymy w ten sposób wszystek siarczek miedzi zlewamy szlakę i wylewamy miedź czarną. Szlaka zawiera 2—5% Cu i powraca do procesu.

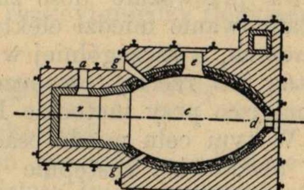
Rafinowanie miedzi czarnej. Miedź surowa lub czarna zawiera przeciętnie 90% Cu; prócz tego Fe, Zn, Co, Ni, Pb, Bi, As, Pb, S i musi uledz rafinacyi przed staniem się towarem rynkowym. Rafinacya dokonywana jest albo przez przetapianie lub też przez elektrolizę.

Rafinowanie za pomocą przetapiania dokonywa się zwykle w piecu niewielkim (ryc. 88 i 89) przez stopienie miedzi i przedmuchanie powietrzem w celu utlenienia zanieczyszczeń. Pb, Zn, As, Sb i P ulatniają się, Fe, Ni Co, Zn przechodzą w tlenki i wchłonięte zostają przez zaprawę ogniska. Cu utlenia się w Cu_2O; ten ostatni działa na Cu_2S, spalając S w SO_2, który uchodzi, wydzielając wiele baniek. Reszta SO_2, pozostające-

Ryc. 88.



Ryc. 89.



Piec do rafinowania miedzi (Mansfeldski). *r* ruszt, *a*, *d* otwory do ładowania materyałów, *b* próg, *c* trzon z kwarcu, *e* otwór roboczy, *f* wylot gazowy, *g* kanał powietrzny.

go w roztworze miedzi i czyniącego ją porowatą zostaje usuniętą zapomocą mieszania surowca gałęzią. Rozkład gałęzi wywołuje powstawanie gazów, mieszających dobrze miedź i wypędzających SO_2. Po dłuższem działaniu powietrza miedź zawiera ilości znaczniejsze tlenku miedziawego Cu_2O (5—8%), co spowoduje jej kruchość. Przerywamy przeto dmuchanie, pokrywamy powierzchnię stopionego metalu węglem i mieszamy ponownie surowymi drążkami w celu odtlenienia Cu_2O i uczynienia miedzi kowalną. Otrzymuje ona wtedy znaczną ciągliwość i połysk jedwabiu na płaszczyznach przełomu. Łatwiej jest odtlenić miedź czarną przez dodanie miedzi manganowej lub fosforowej (wskutek zawartego Mn lub P). Miedź rafinowana zostaje wyczerpaną z pieca i odlaną w formy. Szlaka zawiera wiele miedzi i powraca do pieca szybowego jako roztop.

Najlepsza metoda rafinowania miedzi polega na elektrolizie. Otrzymywana tą drogą miedź posiada czystość największą. Inna zaleta metody tej polega na otrzymywaniu obok miedzi całej ilości zawartych w niej kruszców szlachetnych Au i Ag. Piryty zawierają metale te prawie zawsze. Rafinacya elektryczna polega na tem, że w zakwaszonym kwasem siarkowym roztworze siarczanu miedzi rozpuszcza się z miedzi czarnej, użytej za anodę przeważnie sama miedź przez działanie prądu elektrycznego

obok żelaza, cynku, niklu, kobaltu etc.; z roztworu tego na katodzie osiada tylko czysta miedź, o ile roztwór jest dość kwaśny. Złoto i srebro nie ulegają rozpuszczeniu i osiadają na dnie naczyń elektrolitycznych w postaci szlamu obok $PbSO_4$, zasadowego siarczanu bizmutu, soli arsenowych i antymonowych, zasadowego siarczanu cyny, powstających na anodzie z metalów odpowiednich. Naczynia używane do elektrolizy są to wielkie skrzynie drewniane, obite ołowiem; za anody służą płyty z miedzi czarnej, mające 15 mm grubości, 1 m długości i 0,5 m szerokości; umieszczone są one na zmianę z cienkiemi blachami z czystej miedzi, służącemi za anody. Anody połączone są z dodatnim biegunem maszyny, katody zaś z odjemnym. Wanny te napełnione są roztworem, zawierającym 150 g siarczanu miedzi i 50 g H_2SO_4 w litrze. Napięcie kąpieli poszczególnych przy odległości elektrod wynoszącej 5 cm i gęstości prądu 30—150 amp. na cm^2 wynosi 0,3 wolt. Włącza się więc większą ilość kąpieli następczo, aby można było pracować normalnemi napięciami maszyn, wynoszącemi 30—200 woltów. W czasie elektrolizy płyn cyrkulować musi w celu wyrównania zgęszczeń w kąpielach. W tym celu kąpiele zostają ustawione terasowato. Ważne znaczenie posiada czyszczenie płynu od czasu do czasu w celu usunięcia zeń związków arsenu, antymonu i bizmutu, które nagromadzają się stopniowo i mogą osiadać wraz z miedzią w postaci metalicznej. Metale szlachetne zawarte w szlamie mogą być zeń otrzymane; ilość ich bywa przeważnie dość znaczną, aby pokryć wszystkie koszty rafinacyi. Rafinowanie miedzi elektrolityczne prowadzone jest na wielką skalę w Niemczech, a szczególniej w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej. Korzystną jest rzeczą rownoczesne formowanie miedzi z jej rafinowaniem. Ma to miejsce przy metodzie Elmora, służącej do otrzymywania rur bez szwu. W tym celu miedź osadzoną zostaje na odpowiednio sformowane katody obrotowe i następnie gładzona pod odpowiedniem ciśnieniem za pomocą sztyftu agatowego lub wpryskiwania roztworu siarczanu miedzi pod wyższem ciśnieniem, co daje możność otrzymywania cylindrów miedzianych dowolnej grubości, słupków o dowolnych konturach i t. p., posiadających wybitną odporność i ciągliwość. W Niemczech pracuje pewna fabryka w Schladern nad Siegiem i wyrabia podług metody Elmora rury mające światło 20—2500 mm.

II. Proces mokry. Proces mokry produkcyi miedzi opiera się na istnieniu roztworów soli miedzi, z których może ona być osadzoną. W kopalniach miedzi spotykają się t. zw. wody cementowe, t. j. kwaśne roztwory siarczanu miedzi, powstałe z rud miedzianych przez utleniające działanie tlenu powietrza w obecności wody. Z roztworów tych miedź zostaje osadzoną przez żelazo metaliczne. Nierozpuszczalne związki miedzi muszą najpierw uledz rozpuszczeniu. Sposób ten stosowany jest jednak tylko wtedy, gdy zawartość miedzi w rudzie jest tak nieznaczna, że nie opłaca się dobywanie jej drogą suchą.

Zależnie od obecności soli tlenowych lub siarczków sposoby przeistoczenia są różne. Pierwsze, szczególniej malachit, azuryt zostają rozpuszczone w kwasie solnym lub siarkowym (zależnie od warunków miejscowych i ceny), o ile złoże nie jest w nich rozpuszczalne. Siarczki muszą uledz najpierw przetworzeniu. Operacya ta polega na prażeniu utleniającem lub chlorującem z NaCl lub też na ogrzewaniu z chlorkiem żelazowym lub żelazawym w roztworze wodnym. Używana poprzednio metoda wywie-

trzania przez leżenie w kupach nie znajduje już więcej zastosowania, gdyż proces ten trwa zadługo.

Prażenie chlorujące dokonywa się zwykle w piecach płomiennych, np. w obrotowych piecach Gibba. Rudy zawierać powinny niewiele miedzi i siarki i temperatura prażenia musi być możliwie nizką. Siarczki przeistaczają się w siarczany, dające z NaCl chlorki; $Fe_2(SO_4)_3$ wydziela SO_3, który z NaCl daje kwas solny i chlor; ten ostatni przeistacza CuO i Cu_2Cl_2 w $CuCl_2$.

Piryty hiszpańskie i portugalskie zawierające 3—4% Cu po wydzieleniu z nich siarki do produkcyi kwasu siarkowego, ulegają prażeniu uchlorzającemu z NaCl, co umożliwia wydzielenie miedzi w postaci chlorku miedziowego.

Z pośród sposobów chlorowania drogą mokrą wspomnieć należy o sposobie Dötsch'a i Hunt'a i Douglas'a. Dötsch używa roztworu chlorku żelazowego i soli kuchennej i działa nimi na rudy siarkowe, podług równań:

$$Cu_2S + 2\,FeCl_3 = Cu_2Cl_2 + 2FeCl_2 + S,$$
$$CuS + 2FeCl_3 = CuCl_2 + 2FeCl_2 + S.$$

Powstaje tu chlorek żelazawy, chlorek miedziowy i miedziawy; ten ostatni pozostaje w roztworze wskutek obecności soli kuchennej.

Sposób Hunt'a i Douglas'a polega na reakcyi między tlenkiem miedzi i chlorkiem żelazawym:

$$3CuO + 2FeCl_2 = Fe_2O_3 + Cu_2Cl_2 + CuCl_2$$

i wymaga całkowitego wyprażenia rud siarkowych.

Sole miedzi powstające wskutek tych procesów poddawane zostają systematycznemu wyługowaniu. Ługi te odstają się w celu wyklarowania i osadzenia żelaza zapomocą wapna. Osadzanie miedzi z roztworu dokonywane jest przeważnie zapomocą żelaza (cementacya), używanego w postaci odpadków. Gdy roztwór zawiera siarczan miedzi, powstaje siarczan żelaza, który może iść do użytku jako taki; z roztworów chlorków żelaza otrzymać można sole odpowiednie, powracające do procesu ponownie. W procesie Hunt'a i Douglas'a używane są one bezpośrednio, w procesie zaś Dötsch'a uledz muszą przeistoczeniu w $FeCl_3$, przez przepuszczanie Cl. Miedź cementowa zostaje oddzielona od soli zasadowych zapomocą szlamowania, a następnie przetopiona. Gdy jest ona zanadto zanieczyszczona, służy jako dodatek do topienia na kamień.

Siarkowodór używany jest do osadzania wtedy tylko, gdy powstający CuS użyty być może do zwykłego przetapiania.

Wiele obiecują w czasach ostatnich sposoby elektrometalurgiczne bezpośredniego otrzymywania miedzi z rud. Najważniejsze znaczenie posiadają tu metody Siemensa i Höpfnera, wychodzące z rud siarkowych. Używają oni pewnych roztworów ługujących, przydatnych do ponownego ługowania po wydzieleniu z nich miedzi.

Sposób Siemensa polega na łatwej rozpuszczalności siarczku miedzi w siarczanie żelazowym, co daje jako produkt reakcyi siarczan miedzi, siarczan żelazawy i siarkę, według równania:

$$Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_3 = 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + S.$$

Roztwór otrzymany ulega elektrolizie; na katodzie osiada miedź, na anodzie

wskutek działania SO_4 na $FeSO_4$ powstaje pierwotna ilość siarczanu żelazowego: $2FeSO_4 + SO_4 = Fe_2(SO_4)_3$.

Zwykle rudy ulegają takiemu wyprażeniu, które przeistacza znaczną ilość żelaza w tlenek żelazawy, a miedź pozostawia jako Cu_2S lub też jako CuO. Prażonka zostaje wyługowana zapomocą siarczanu żelazawego, roztwór odłączony i przepuszczony, po zadaniu pewną ilością kwasu siarkowego, przez naczynia elektrolityczne. Są to pudła płaskie, leżące jedno nad drugiem, podzielone na dwie części zapomocą zawieszonego poziomo płótna jutowego. W przestrzeni górnej znajdują się katody, składające się z blachy czystej miedzianej, umieszczonej poziomo, przybitej do desek, anody zaś leżą w części dolnej i składają się z węgli retortowych w większej ilości. Roztwór siarczanu żelazowego i miedziowego przepływa powolnie z góry pudła ku dołowi. Opisane powyżej procesy dokonywają się pod wpływem prądu i roztwór wychodzący z naczyń elektrolitycznych nadaje się do ługowania ponownego rud. Usunięcie wydzielania się tlenu na anodzie, wskutek powstawania siarczanu żelazawego zmniejsza w znacznym stopniu polaryzacyę.

Sposób Höpfnera używa do ługowania rud roztworu chlorku miedziawego i chlorku sodu, względnie chlorku wapnia. Siarczek miedziawy przeistacza się w ten sposób w chlorek miedziawy, lecz i siarczek srebra przechodzi w chlorek srebra:

$$Cu_2S + 2CuCl_2 = 2Cu_2Cl_2 + S$$
$$Ag_2S + 2CuCl_2 = 2AgCl + Cu_2Cl_2 + S.$$

Chlorek miedziawy i chlorek srebra rozpuszczają się zapomocą chlorku sodu zawartego w płynie służącym do ługowania.

Po oczyszczeniu ługów z przymieszek obcych (As, Pb, i. t. p. za pomocą wapna) i osadzeniu srebra za pomocą miedzi, przepuszczany zostaje roztwór chlorku miedziawego w dwu oddzielnych strumieniach przez aparaty osadowe, podzielone przez diafragmy odpowiednio zbudowane. Na katodzie osiada miedź z Cu_2Cl_2. Ta sama ilość prądu wydziela jej dodwójną ilość w stosunku do $CuSO_4$, co daje znaczną oszczędność energii. Anoda nierozpuszczalna przeistacza Cu_2Cl_2 w $CuCl_2$ za pośrednictwem wydzielającego się na niej chloru. Gdy ług katodowy zostanie pozbawiony miedzi, powstanie równocześnie i na anodzie pierwotna ilość chlorku miedziawego; wskutek tego łączymy oba strumienie płynu wychodzącego ze skrzyń i poddajemy je ekstrakcyi ponownej.

L i t e r a t u r a. S c h n a b e l, Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde (Berlin, J. Springer). — S c h n a b e l, Handbuch der Mettalhüttenkunde (Berlin, J. Springer). — S t ö l z e l, Die Metallurgie (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn). — L e d e b u r, Handbuch der Eisenhüttenkunde, 3 Aufl., 1900 (Leipzig, A. Felix). — H. W e d d i n g, Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn). — A. R ö s s i n g, Geschichte der Metalle. — B o r c h e r s, Elektrometallurgie.

Szkło wodne.

Szkło wodne tak dalece różni się od szkła w rzeczywistem znaczeniu tego wyrazu, tak zarówno pod względem swego składu chemicznego, jak i rozpuszczalności w wodzie i kwasach, że, z zupełną słusznością moglibyśmy go szkłem wcale nie nazywać. Aby więc sprawy nie zaciemniać będziemy te dwa „szkła“ oddzielnie rozpatrywali.

Szkło wodne jest wielokrzemianem metali alkalicznych, to jest potasu i sodu, lub ich mieszaniną. Skład chemiczny jego waha się między:

$$2(Na_2O) . 5(SiO_2)$$

a $Na_2O . 3(SiO_2)$, a nawet

$$Na_2O . 4(SiO_2)\ [1]$$

chociaż Benrath istnieniu tego ostatniego stanowczo zaprzecza [2].

Kwasy wielokrzemowe możemy wyprowadzić tak dobrze od kwasu metakrzemowego H_2SiO_3 jak i ortokrzemowego H_2SiO_4, odejmując im cząsteczki wody.

Kwas meta	$2H_2SiO_3 - H_2O = H_2Si_2O_5$	Kwasy wielo-krzemowe
„ „	$3H_2SiO_3 - H_2O = H_2Si_3O_7$	
„ orto	$2H_4SiO_4 - H_2O = H_6Si_2O_7$	
„ „	$3H_4SiO_4 - 5H_2O = H_2Si_3O_7$	

(czwarty i drugi kwas wielokrzemowy ma wzór jednakowy, choć wyszliśmy z innego kwasu). Szkło wodne jest solą potasową lub sodową tychże kwasów, podany powyżej wzór drugi dla szkła wodnego

$$Na_2O . 3(SiO_2)$$

odpowiada w zupełności kwasowi $H_2Si_3O_7$, wzór zaś pierwszy

$$2(Na_2O) . 5(SiO_2)$$

mieszaninie kwasów $H_2Si_2O_5 + H_2Si_3O_7$. Procentowo zaś

$2(Na_2O) . 5(SiO_2)$	zawiera	29,3% Na_2O	i 70,7% SiO_2
$(Na_2O) . 3(SiO_2)$	„	25,6% „	i 74,4% „

Szkło wodne w stanie stopionym występuje w postaci brył o przełomie muszlowym, koloru zielonkawego od zanieczyszczeń solami żelaza, z wyglądu zupełnie podobnych do brył zwykłego szkla. Szkło wodne jest mało rozpuszczalne w parze zimnej, dość łatwo w gorącej, a najłatwiej

[1]) C. Ebell. Polyt. Journ. **228**, 47, 160.
[2]) H. E. Benrath. Beitr. z. Chemie d. Glases. Dorpat 1871, Th. I.

pod ciśnieniem. Po rozpuszczeniu w wodzie otrzymuje się ciecz gęstą, kleistą o silnie alkalicznym odczynie, bezbarwną, lub gdy jest żelazem zanieczyszczoną—jasno żółtą.

Historya. Pominąwszy niepewne wzmianki o szkle wodnem, jak: alchemika Basiliusa Valentinusa około roku 1520, Jana Bapt. von Helmonta (ur. 1577 w Bazylei † 1644) i Glaubera (około r. 1640) za właściwego wynalazcę uważać należy Jana Nepomucena von Fuchsa z Monachium, który je otrzymał w r. 1818, a w r. 1825 opublikował, w roku 1826 zaś szkło było już wyrabiane przez Jana Gotfryda Dinglera w Augsburgu [1]). Pierwotnie robiono wyłącznie szkło potasowe, sodowe zaś zaczęto wyrabiać znacznie później.

Obecnie istnieją dwa sposoby fabrykacyi: 1-o na drodze mokrej i 2-o na drodze suchej.

Fabrykacya na drodze mokrej. Materyałami surowymi do fabrykacyi szkła wodnego na drodze mokrej są: ziemia okrzemkowa i ług sodowy lub potasowy.

Liebig przygotował ług sodowy z węglanu to jest z sody, gotując ją z wapnem lasowanem w stosunku: 74,5 kg sody palonej, 373 kg wody i 42,5 kg wapna palonego i następnie zlasowanego [2]).

Capitaine [3]) nalewa ług sodowy do digestora, zaopatrzonego w mieszadła i wśród ciągłego mieszania dodaje tyle dobrze wypalonej ziemi okrzemowej, aby na 1 cz. NaHO wypadło 2,8 cz. ziemi. Rozpuszczenie odbywa się pod ciśnieniem 3 atmosfer i uskutecznia w ciągu 3 godzin. Po przerwaniu ciśnienia szkło winno się odstać przez 24 godziny, przez co wszelkie nieczystości opadają. W celu strącenia żelaza dodaje się trochę mleka wapiennego, które wraz ze strąconym wodorotlenkiem żelaza powoduje częściowe wydzielenie galaretowatej krzemionki przez co jeszcze klarowanie przyspiesza się. Klarowanie to odbywa się najłatwiej w roztworze o c. wł. 1,16 do 1,18. Odstały roztwór zagęszcza się do żądanej mocy.

Fabrykacya na drodze suchej. Do fabrykacyi na drodze suchej używa się piasku czystego, potażu, względnie sody palonej albo znacznie od niej tańszej i powszechnie dziś używanej soli glauberskiej palonej Na_2SO_4, oraz węgla drzewnego, który szczególniej w razie topienia piasku z solą glauberską jest ważny i ułatwia wypędzenie SO_2.

Materyały surowe, sproszkowane miesza się naprzykład w następujących stosunkach:

	piasek	potaż	soda	sól glauberska	węgiel drzewny	
Szkło potasowe	45	30	—	—	3	podług Fuchsa [4])
„ sodowe	180	—	100	—	3	„ Schürra [5])
„ „	100	—	—	60	20	„ Buchnera [6])
„ podwójne	100	28	22	—	6	„ Fuchsa [7])

[1]) H. Krätzer, Wasserglas und Infusorienerde. Hartleben 1887, str. 9—12.
[2]) Polyt. Journ. **143**, 210.
[3]) Tamże. **222**, 363, oraz H. Krätzer, Wasserglas u. Infusor. str. 28.
[4]) Polyt. Journ. **17**, 465; **142**, 365, 427.
[5]) Jahresber. d. Chem. Technol. 1867, str. 344.
[6]) Polyt. Journ. **143**, 45.
[7]) Hermann Krätzer, Wasserglas u. Infusor. Hartleben 1887, str. 17.

i topi w piecach podobnych jak do zwykłego szkła. Wypuszczone lub wyczerpane szkło wodne, w celu dalszej przeróbki w fabrykach dobrze urządzonych, kładzie się wprost w bryłach do odpowiednich walcowych kotłów żelaznych, obracających się naokoło swej osi poziowej i pod ciśnieniem 6 atmosfer pary odrazu rozpuszcza dla żądanej konsystencyi. Obracanie się kotła zastępuje mieszadła. Chcąc jednak rozpuszczać szkło wodne w zwykłych kadziach żelaznych, najlepiej najpierw je sproszkować, a następnie gotować w 5 do 6-cio krotnej ilości wody, ciągle mieszając. Dawniej stosowano do szkła pewnego rodzaju wietrzenie, które miało oczyścić szkło w bryłach od nadmiaru alkaliów, siarczków i t. p. oraz ułatwić rozpuszczanie, dziś jednak to zaniedbują. W handlu szkło wodne znajduje się we wszystkich trzech stadyach, w bryłach, w proszku lub roztworze.

Zastosowanie. Szkło wodne używa się: do powlekania drzewa, płótna, papieru i innych łatwo palnych materyałów, jako ochrona przeciw zapalaniu; zmieszane z wapnem, kredą, magnezyą, cynobrem i t. p. jako kity. Do fabrykacyi sztucznych kamieni budowlanych z wapna, kredy i t. p., które zanurzone w szkle wodnym twardnieją. Do utrwalania malowań ściennych (stereochromia) zastępujących dawne freski np. Kaulbacha malowidła ścienne w Muzeum w Berlinie [1]). W farbiarstwie do utrwalenia kolorów na płótnach, suknach i t. p. Największe ilości szkła wodnego zużywa fabrykacya mydła.

W Warszawie przed kilku laty otworzono fabrykę tektury do krycia dachów (sterolitu) która jest asbestem pomieszanym z wapnem i napojonym szkłem wodnym. Sposób fabrykacyi i recepta na sterolit trzymane są w tajemnicy.

Literatura: Zwick, Wasserglas.—Herman Krätzer, Wasserglas und Infusorienerde. Hartleben 1887; oraz wszystkie inne przy „Szkle“ wymienione.

---

[1]) S. Petenkoffer, Polyt. Journ. **113**, 217.

Szkło.

Podać ścisłą definicyę szkła pod względem chemicznym, w szerokiem znaczeniu tego wyrazu, tak aby objęła sobą wszystkie w naturze i przemyśle istniejące szkła (lawy, szkło wodne i t. p.) a wyłączyła inne krzemiany bezkształtne, które szkłem nie są — poprostu, nie można. Inaczej się jednak sprawa przedstawi jeżeli ze względu technicznego będziemy żądali od szkła zadośćuczynienia pewnym wymaganiom, w pierwszej zaś linii odporności na działanie wody, kwasów i alkaliów. Pod nazwą więc szkła w technice będziemy rozumieli bezkształtne podwójne wielokrzemiany metali alkalicznych i ziem alkalicznych. Definicya powyższa wyłącza szkło wodne.

Krzemiany te fizycznie przedstawiają się jako masy jednolite, bezbarwne lub zabarwione, twarde, kruche, o ciężarze właściwym bardzo różnym stosownie do swego składu chemicznego, o wyraźnym przełomie muszlowym i o silnym połysku. Masa ta jest oporną, w granicach możliwości, na działanie wody, kwasów i alkaliów. Ciężar właściwy szkieł wapniowych waha się między 2,3 a 2,7, ołowiowych leży powyżej 3,0, Frauenhofera Flintglas np. 3,77, Faraday'a zaś (z kwasem borowym) aż 5,44.

Chemia krzemianów, a co zatem idzie i szkła, jest jeszcze w kolebce, szczególniej co do ostatniego nie wyszło się dotąd z granic hypotez, i to dość wątpliwej wartości. Zadaniem technologii jednak jest przedstawienie nauki w takim stanie, w jakim ona dziś istnieje, a więc w razie braku pewników, przytoczenie hypotez najprawdopodobniejszych.

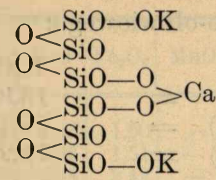
Czy szkło jest jednolitem połączeniem czy też mieszaniną połączeń krzemianów? Według wszelkiego prawdopodobieństwa, jeżeli nie wszystkie, to bardzo wiele gatunków szkła musimy uważać za mieszaninę.

W dzisiejszym stanie nauki, jako szkło normalne, przyjmuje się związek o składzie: $Na_2O . CaO . 6(SiO_2)$.

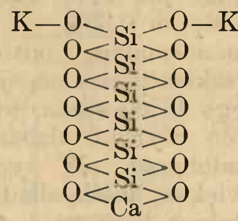
Szkło takie możnaby uważać za połączenie dwu trójmetakrzemianów:

$$Na_2O . 3(SiO_2) + CaO . 3(SiO_2)$$

albo też jako sześcioortokrzemian sodowowapniowy. Jeżeli jednak uwzględnimy, że metakrzemiany metali alkalicznych są w wodzie rozpuszczalne, metakrzemiany zaś ziem alkalicznych łatwo w kwasach, — mało będzie miał prawdopodobieństwa dla szkła normalnego wzór dwutrójmetakrzemianów:



lecz prawdopodobniejszy będzie izomeryczny z nim sześcioortokrzemian:



Rzecz naturalna, że sód w szkle może być zastąpiony całkowicie lub częściowo przez K_2, Li_2, wapń zaś całkowicie przez Ba, Sr, Pb lub częściowo przez też same oraz Mg, Mn, Fe, Zn, Cu; kwas krzemowy wreszcie przez kwasy glinokrzemowe, kwas borowy, fosforowy, chromowy, a nawet jak niektórzy chcą żelazowy i manganowy.

Szkło przyrządzone według stosunków odpowiadających wzorowi szkła normalnego jest rzeczywiście dobre, opiera się działaniu wody, kwasów i alkaliów w wysokim stopniu i wogóle zadość czyni wymaganiom technicznym.

Wiele jest jednak rodzajów szkła nieodpowiadających w swym składzie szkłu normalnemu i tak:

1-o już Benrath [1]) przyznaje, że w dobrych szkłach stosunek alkaliów do ziem alkalicznych może się wahać w granicach:

$$1\ Na_2O : 1\ CaO,$$
$$5\ Na_2O : 6\ CaO,$$
a nawet $$5\ Na_2O : 7\ CaO,$$

(stosunek zatem $Na_2O : CaO$ będzie między $1 : 1 = 1{,}0$, a $5 : 7 = 0{,}714$), z zastrzeżeniem jednak, aby na każdą cząsteczkę Na_2O i CaO wypadło 3 SiO_2.

Według więc Benratha dobre szkła sodowo-wapniowe będą mieściły się w granicach:

		Na_2O	CaO	SiO_2
Na_2O . CaO . $6(SiO_2)$	=	13,8%	11,7%	75,50%
$5(Na_2O)$. 6(CaO) . $33(SiO_2)$	=	11,8%	12,8%	75,40%
$5(Na_2O)$. 7(CaO) . $36(SiO_2)$	=	10,8%	13,7%	75,50%

dla szkła potasowo-wapiennego granica wahań będzie wynosiła:

		K_2O	CaO	SiO_2
K_2O . CaO . $6(SiO_2)$	=	18,5%	10,9%	70,6%
$5(K_2O)$. 6(CaO) . $33(SiO_2)$	=	16,9%	12,0%	71,1%
$5(K_2O)$. 7(CaO) . $36(SiO_2)$	=	15,6%	12,9%	71,5%

[1]) Die normale Zusamensetzung des bleifreien Glases. Dorpart 1868.

a wreszcie dla szkła potasowo-ołowiowego:

		K_2O	PbO	SiO_2
$K_2O \,.\, PbO \,.\, 6(SiO_2)$	=	13,9%	32,9%	53,2%
$5(K_2O) \,.\, 6(PbO) \,.\, 33(SiO_2)$	=	12,4%	35,3%	52,3%
$5(K_2O) \,.\, 7(PbO) \,.\, 36(SiO_2)$	=	11,2%	37,2%	51,6%

We wszystkich tych szkłach widzimy jednak stosunek alkaliów plus ziem alkalicznych do krzemionki jak 1 : 3. Stosunek ten nazwijmy stopniem nasycenia; równa się on 0,333.

2) Naumyślnie od szkła normalnego odstępują huty w tych przypadkach, kiedy w wyrobie szkła potrzebną jest jego wielka ciągliwość w stanie stopionym w celu jego formowania, to jest wyginania, obcinania, zlepiania i t. p., jak np. do wyrobu dzbanków, wazonów, kieliszków i wogóle szkła stołowego i ozdobnego. W tych działach przemysłu zostawia się szkło ze znacznie większą ilością alkaliów, a mniejszą wapna. Po największej części w hutach takich liczą na 1 ℔. sody palonej 3 ℔. piasku i około $^1/_2$ ℔. wapna gaszonego. Przyjąwszy materyały te za chemicznie czyste otrzymalibyśmy skład procentowy takiego szkła:

75,7% SiO_2
14,0% Na_2O
9,6% CaO,

a to dałoby nam stosunek $Na_2O : CaO = 9 : 7$ to jest 1,286 zamiast 1,00 wzgl. 0,714, wobec prawie niezmienionego stosunku do krzemionki czyli stopnia nasycenia:

	9 + 7 : 50	zamiast	16 : 48 stosunek nasycenia zaś
	1 : 3,125	„	1 : 3
albo	0,320	„	0,333.

W obu tych stosunkach wzięte są naturalnie nie liczby oznaczające procenty, lecz liczby oznaczające stosunek ilości cząsteczek i otrzymane z podzielenia liczb procentowych lub ich wielokrotnych przez ciężary cząsteczkowe.

3) W szkłach do celów optycznych odstępuje się także od wzoru dla szkła normalnego, tu bowiem odporność na działania chemiczne, z wyjątkiem wody, gra rolę podrzędną, gdy inne za to własności chcemy spotęgować.

4) Z tegoż samego powodu odstępuje się w wyrobie różnych drobnych szkieł jak np. guzików i t. p. przedmiotów oraz fałszywych kamieni (sztras).

5) W szkle butelkowem odstępuje się od wzoru dla szkła normalnego z powodu taniości wyrobu i zwiększenia wytrzymałości szkła na uderzenie.

W przypadkach, gdy huty butelkowe mają do rozporządzenia skały krzemianowe naturalne jako to: granity, gneisy, trachyty i t. p., ze względu na taniość chętnie ich używają. Dodając je jednak, w możliwie dużej ilości, do szkła, wprowadzają również, do jego składu znaczne ilości glinki, kwasy glinokrzemowe zaś posiadają po największej części wzory bardzo skomplikowane, nieodpowiadające wcale wzorowi szkła normalnego.

Dr. Karol Dralle[1]) podaje następujące analizy najlepszych szkieł butelkowych niemieckich.

[1]) Sprech-Saal rok 1900 N. 37/9.

№	Pochodzenie	SiO_2	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	MnO	Mn_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
1	Wirges zielone	64,80	12,00	1,43	1,60	—	—	13,60	—	8,00	
2	„ „	63,73	12,74	1,36	1,51	—	—	11,63	—	10,39	
3	„ „	64,18	12,88	2,18	2,42	—	—	10,35	—	10,11	
4	„ „	60,20	14,92	2,09	2,32	1,27	1,42	12,20	—	9,13	
5	Wirges brunatne	60.25	10,23	1,41	1,59	6,04	6,72	13,76	—	8,31	
6	„ „	57,55	13,58	1,73	1,92	7,81	8,09	10,30	0,36	8,48	
7	Gerresheim zielone	64,06		13,42		—	—	14,50	—	7,88	
8	„ brunat.	58,90	9,33	1,33	1,48	8,31	9,25	14,57	—	7,41	
9	Siemensa brunatne	54,90	10,12	1,11	1,25	7,47	8,04	13,20	0,006	1,00	10,41
10	„ zielone	61,09	11,42	1,19	1,33	0,32	0,35	12,75	0,114	13,21	9,021
11	„ „	63,98	8,90	2,15	2,66	—	—	17,46	—	7,30	
12	Hymly i Holsch. ziel.	64,05	7,01	1,70	1,89	—	—	16,00	1,32	—	9,12
13	Heye zielone	67,60	9,00	1,007		—	—	14,31	—	1,57	6,45
14	Charlottenburg ziel	64,42	5,00	2,45		2,28	2,53	17,24	1,33	0,40	6,85
15	Staulau zielone	61,78	5,00	1,00		—	—	16,05	4,00	12,17	
16	Osterwald zielone	66,92	6,51	2,06	2,29	2,00	2,22	12,56	4,60	—	5,58
17	Goessling zielone	65,00	6,00	1,10		—	—	16,24	2,34	1,55	5,97
18	Porta Walfalic. ziel.	63,26	5,50	1,90	2,20	0,54	0,56	12,90	4,30	0,82	9,25

Od № 1 do 11 włącznie szkła są robione z krzemianów naturalnych od 12 do 18 choć robione z innych materyałów wprowadzają jednak do swego składu znaczne ilości glinki z powodu, że glinokrzemiany są łatwiej topliwe niż krzemiany, mniej są od nich kruche i trudniej się odszkliwiają.

Porównajmy analizy te ze wzorami Benratha:

№	Szkło	Stosunek R_I alkal. do R_{II} ziem alkal.	Stopień nasycenia	Uwagi
	$Na_2O.CaO.6(SiO_2)$	1,00	0,333	W obliczeniach stopnia nasycenia Fe_2O_3 i Mn_2O_3 doliczane są wraz z Al_2O_3 do krzemionki — innemi słowy pojmowane są jako kwasy; FeO, MnO i MgO doliczone są do ziem alkalicznych R_{II}.
	$5(Na_2O).7(CaO).36(SiO_2)$	0,714	0,333	
1	Wirges zielone	0,45	0,31	
2	„ „	0,68	0,32	
3	„ „	0,70	0,30	
4	„ „	0,51	0,34	
5	Wirges brunatne	0,35	0,43	
6	„ „	0,38	0,43	
7	Gerresheim zielone	0,42	0,33	
8	„ brunatne	0,27	0,472	
9	Siemens brunatne	0,50	0.484	
10	„ zielone	0,57	0,342	
11	„ „	0,23	0,383	
12	Hymly i Holscher zielone	0,43	0,430	
13	Heye zielone	0,45	0,346	
14	Charlottenburg zielone	0,29	0,446	
15	Stralau zielone	0,49	0,551	
16	Osterwald zielone	0,23	0,412	
17	Gressling zielone	0,31	0,410	
18	Porta Walfalica zielone	0,42	0,486	

W analizach tych uderza przedewszystkiem mała ilość alkaliów, wówczas gdy Benrath przyjmuje za minimum stosunek $R_I : R_{II} = 0,714$, tu oprócz № 2 i 3, które mniej więcej temu odpowiadają, widzimy znacznie mniejsze liczby dochodzące w №№ 8, 11, 14, 16 aż do 0,27, 0,23, 0,29 i 0,23. Następnie: nasycenie kwasów jest większe, połączenia są bardziej zasadowe—nasycone, niżby Benrath radził—oprócz bowiem №№ 1, 2, 3, 7, które zawierają odrobinę więcej kwasów (stopień nasycenia = 0,31, 0,32 i 0,30, 0,33 zamiast 0,333), we wszystkich innych stopień nasycenia jest większy, a w №№ 17, 16, 6, 12, 14, 8, 9, 18 i 15 dochodzi do 0,410, 0,412, 0,430, 0,430, 0446, 0,472, 0,484, 0,486, 0,551.

Wobec tego wzory Benratha względem szkła, zawierającego glinokrzemiany, nie mogą się ostać.

Stohmann[1]) przypuszcza, że Al_2O_3 tworzy w szkle osobne połączenie, które w masie zasadowej się rozpuszcza i przyjmuje to połączenie jako sól glinowo-wapniową kwasu ortokrzemowego $Al_2Ca_3Si_3O_{12}$ czyli $Al_2O_3 . 3(CaO) . 3(SiO_2)$. Wyliczając zaś odpowiednią glinie ilość części składowych z analizowanego szkła[2]) otrzymujemy masę zasadniczą, w której stosunek wynosi: $R_I : R_{II} = \frac{0,7}{1,4} = \mathbf{0,5}$, $\frac{1,1}{1,5} = \mathbf{0,733}$, $\frac{0,7}{1,5} = \mathbf{0,467}$, $\frac{0,8}{1,2} = \mathbf{0,667}$ i wreszcie $\frac{1,5}{0,5} = \mathbf{3,000}$ zamiast 0,714 do 1,00, jak Benrath przyjmuje; stosunek zaś nasycenia równa się $\frac{2,1}{6,0} = \mathbf{0,35}$, $\frac{2,6}{6,0} = \mathbf{0,433}$, $\frac{2,2}{6,0} = \mathbf{0,367}$, $\frac{2,0}{6,0} = \mathbf{0,30}$, i $\frac{2,0}{6,0} = \mathbf{0,30}$ zamiast 0,333; tu zatem, wyjąwszy № 2 = 0,433, mniej więcej odpowiadałby wzorowi Benratha. Stosunek jednak $R_I : R_{II}$, szczególniej zaś przykład ostatni = 3,00, przemawia, że i ta hypoteza nie wiele jest warta, lub nie jest kompletną.

K r z e m i o n k a. Im większą ilość krzemionki szkło zawiera, tem trudniej jest topliwe, ma piękniejszy połysk, jest trwardsze, oporniejsze na działanie wody, kwasów i alkaliów, ale z drugiej strony kruchsze i trudniejsze do wyrobu. Ze zmniejszeniem SiO_2 zmniejsza się również oporność na działanie wyżej wspomnianych czynników. Szkło normalne zawierające $6SiO_2$ opiera się działaniu tychże bardzo dobrze, szkło z $5SiO_2$ średnio, z $4SiO_2$ bardzo bywa nagryzane, a wreszcie z $3SiO_2$ całkowicie rozłożone. Najwyższa ilość krzemionki jest 80%.

G l i n k a sprawia, iż szkło jest łatwiej topliwe, ma piękniejszy połysk, jest mniej kruche i trudniej się odszkliwia. Najwyższa dopuszczalna ilość jest 15% Al_2O_3.

W a p n o. Im większa jest jego ilość, tem szkło jest trudniej topliwe, twardsze, połysk ma piękniejszy, a do pewnej granicy, odporniejsze jest na działanie kwasów, alkaliów i wody. W niektórych gatunkach szkła butelkowego używają przeszło 17% (№ 14 Charlottenburg 17,24%).

P o t a s. Szkła potasowe są twardsze, piękniejszy mają połysk i trudniej ulegają odszkleniu od sodowych.

O ł ó w. Szkła ołowiowe mają najpiękniejszy połysk, silny współczynnik załamania światła, są miękkie, więc łatwiejsze do szlifowania, i barwią się piękniej niż wapniowe.

[1]) Mussprat's Chemie III str. 1387.
[2]) Analizy A. Franka, Jahresber. d. chem. Technol. 1888 str. 780.

H i s t o r y a. Szkło było już w najdawniejszych czasach znane. Na świątyni Bellusa w Egipcie około 12000 lat istniejącej, znaleziono cegły powleczone glazurą. Na płaskorzeźbach królewskich grobowców Benni-Hassana w Tebach, które około 4000 lat istnieją, widać robotników szklarskich rozdmuchujących szkło zapomocą takichże piszczeli, jakich i dziś powszechnie używają. Obok Egiptu w miastach fenickich Tyrus i Sidon kwitło hutnictwo.

Z Egiptu i Fenicyi przedostała się sztuka ta do Rzymu, gdzie za czasów Nerona kosztowne szkła były już wyrabiane. W Pompei znano nawet szyby. Po upadku państwa zachodniego (330) przeszła sztuka szklarska do Byzancyum, gdzie przez kilka wieków w stanie kwitnącym się zachowała, wreszcie w końcu 13-go wieku po Chryst. przeniosła się do Murano pod Wenecyą. Aż do końca 17 wieku szkła weneckie były najsłynniejsze w świecie, a renesans rozwinął w sztuce szklarskiej te pyszne formy, które dziś podziwiamy na wyrobach z tej epoki. W początkach 18 wieku sztuka szklarska wenecka upadła i dopiero w połowie wieku 19-go przez Salviatiego i Lorenza Radi napowrót do życia powołaną została.

Oprócz hut weneckich, wcześnie rozwinęło się hutnictwo w Czechach; powstanie części hut tamtejszych odnieść można jeszcze do czasów rzymskich. Czeskie szkła przewyższyły weneckie w odporności i twardości, nie w piękności.

Malarstwo szyb kościelnych było już znane w 10-ym wieku, rozwinęło się jednak dopiero w 14-ym, w epoce gotyku, podczas wojny 30-letniej zupełnie upadło, zakwitło jednak znów w 1804 w Norymberdze (Frank), a od roku 1830 przeniosło się głównie do Monachium.

Lustra szklane zastąpiły w 12 wieku metalowe: z początku były one powlekane ołowianym amalgamatem, od 14 wieku cynowym, dzisiaj zaś są po największej części posrebrzane. W końcu 17 wieku Lucas de Nehu we Francyi wynalazł sposób lania i walcowania szkła lustrzanego.— W Austryi powstała pierwsza fabryka takiego szkła w roku 1701, w Niemczech zaś dopiero w r. 1852.

R o d z a j e s z k ł a. Podług składu chemicznego dzielimy szkła na wapniowe i ołowiowe. Pierwsze z nich zawierają oprócz krzemianów wapniowych sodowe lub potasowe, albo też oba razem. Drugie, po największej części tylko potasowe.

Do pierwszych należą szkła butelkowe, szybowe, lampowe, stołowe, lustrzane, najpiękniejszy z tych szkieł jest kryształ czeski, to jest szkło potasowo-wapniowe; jest on trudno topliwy i dlatego bywa używany na naczynia chemiczne, jak rurki, retorty i t. p. Do termometrów częściowo wapń zastępują cynkiem. Szkła ołowiowo-potasowe, tak zwany kryształ angielski używa się do wyrobu szkła stołowego ozdobnego, sztucznych drogich kamieni i niektórych szkieł optycznych (Flintglas).

W najnowszych czasach dr. Siebert i Kühn (Kassel) oraz Heraeus (Hanau) wyrabiają aparaty ze stopionego kryształu górskiego (czysta krzemionka). Aparaty te odznaczają się wielką odpornością, według jednak naszej definicyi, nie są szkłem.

Podług sposobu wyrobu można szkła podzielić na 1) szkło dęte, roztaczane; 2) szkło prasowane; 3) szkło szybowe (belgijskie); 4) szkło lustrzane (walcowane). Istnieją jeszcze specyalne gatunki szkła, o których mowa poniżej.

Fabrykacya.

Materyały surowe. Materyałami surowemi do wyrobu szkła są: 1) kwasy t. j. krzemionka, glinka, kwas borowy i t. p.; 2) topniki t. j. alkalia, ziemie alkaliczne i niektóre tlenki metali, jak ołowiu, cynku, 3) barwniki t. j. po największej części tlenki metali; 4) odbarwiacze.

Krzemionka. Do wyrobu szkła butelkowego kolorowego używa się krzemionki w postaci niemytego piasku żółtego, zawierającego zanieczyszczenia solami żelaza, wapnia, magnezu i t. p., obecność ich bowiem nie szkodzi, lecz przeciwnie nawet pomocną jest do łatwiejszego topienia szkła. Do szkła butelkowego półbiałego i białego nie można już używać piasku żółtego z powodu silnego zanieczyszczenia żelazem, lecz bierze się do tego celu piasek biały (okolice Pilawy, Nowomińska, Rokicin i t. d.) Do wyrobu wreszcie lepszych szkieł białych, piasek musi być doborowy, myty, w celu oddalenia iłu, a następnie w przystępie powietrza wypalony, w celu utlenienia zawartych w piasku soli żelazawych na żelazowe; w końcu jeszcze przesiany od grubszych ziarnek lub kamyków. Piasek, naturalnie, może być zastąpiony sproszkowanym kwarcem, krzemieniem, (po angielsku Flint, skąd pochodzi nazwa Flintglas) lub wreszcie piaskowcem. Ten ostatni, naturalnie, tylko do wyrobu takich szkieł, gdzie silniejsze zabarwienie nie odgrywa roli. Do wyrobu butelek ciemnych, np. jest on bardzo dobrym—zawiera bowiem jako zlepieniec dużą ilość cementu naturalnego, a więc topników. Materyały takie jak krzemień, piaskowiec i t. p. przed mieszaniem zwykle się wypala i gorące polewa strumieniem wody, aby skruszały.

Kwas krzemowy może być zastąpiony przez kwas glinokrzemowy i kwas borowy.

Kwasy glinokrzemowe dostają się do szkła, albo w postaci krzemianów naturalnych, a wtedy ze znaczną domieszką żelaza i alkaliów, albo w postaci marglu, wtedy zaś z dużą ilością węglanu wapnia, albo wreszcie w postaci zanieczyszczeń piasku lub nagryzań przez topiącą się masę szklaną naczyń, w których się szkło topi. W obu ostatnich przypadkach ilość kwasów glinokrzemowych, normalnie biorąc jest niewielka.

Kwas borowy dodawany bywa w postaci boraksu, a szkieł z tymże dodatkiem używa się do celów optycznych, wyrobu sztucznych drogich kamieni, emalii i t. p.

Topniki. Potas. Do wyrobu ciemnych butelek używa się popiołu drzewnego lub jak wyżej wspomniano krzemianów naturalnych (granity, gneisy, trachyty, bazalty, lawy i t. p.). W wyrobie białych szkieł stosuje się potas w postaci bezwodnego węglanu potasu; bardzo rzadko zaś w postaci siarczanu, wtedy jednak z domieszką węgla. Do wyrobu średnich gatunków, albo też i butelek ciemnych, tam gdzie niema tanich materyałów, zawierających potas (jak popiół, krzemiany naturalne), nie używa się soli potasowych jako drogich, lecz zastępuje sodowemi.

Sód. Do wyrobu białych szkieł sód wprowadza się do przyprawy szklanej w postaci węglanu, to jest sody kalcynowanej. W roku 1803 Baader w Niemczech zastąpił sodę kalcynowaną solą glauberską (siarczanem sodowym). W Rosyi jednak już w 18-ym wieku była ona w użyciu. Dziś zaś do wyrobu szkieł ordynarniejszych powszechnie jest używaną.

Wapń. W wyrobie lepszych szkieł dodaje się mielonego alabastru, białego marmuru lub dobrego wapna palonego, zgaszonego na proszek,

z małą ilością wody; do wyrobów zaś ordynarnych w postaci kamienia wapiennego, kredy, marglu, martwicy i t. p.; do szkła znów mlecznego stosuje się w niawielkich ilościach fluoryt (fluszpat), kryolit i fosforan (mąka kostna, bakerguano). Wapń może być zastąpiony barem, dodawanym w postaci węglanu. Szkła barowe mogą zastępować szkła kościane (mleczne).

Ołów wprowadza się wyłącznie jako minia; używana niekiedy dawniej glejta, jako łatwo ulegająca redukcyi, jest zupełnie nieodpowiednią. Talem można częściowo ołów zastąpić; wtedy otrzymuje się szkła o przepysznym połysku; z tego powodu w wyrobie fałszywych kamieni jest on w użyciu.

Barwniki. Kolor rubinowy otrzymuje się przez barwienie szkła solami złota wraz z solami cyny; kolor ten jednak występuje (naciąga) dopiero po powtórnem ogrzewaniu szkła (proces studzenia). Złoto farbuje tak intensywnie, iż 1 jego część barwi zupełnie dobrze 50,000 części szkła.

Kolor kamienia granatu otrzymuje się przez barwienie szkła tlenkiem miedziowym wobec czynników utleniających. Siła koloru tego jeszcze przewyższa siłę barwiącą złota.

Na brunatno barwi się tlenkiem żelazowym. Uskutecznia się to zwykle zapomocą rudy żelaznej, wobec utleniającego zwykle braunsztynu.

Na żółto barwi tlenek żelazowy użyty w mniejszej ilości, dalej siarczek kadmu, tlenek uranu oraz substancye organiczne (węgiel, jęczmień, owies, kora olszowa i t. d.).

Na zielono — tlenek żelazawy, chromowy, oraz miedziowy (zendra miedziana).

Na niebiesko szkło barwi się siarczanem miedzi lub tlenkiem kobaltu.

Zabarwienie fiołkowe dają sole manganu w postaci dwutlenku oraz tlenek niklu.

Na czarno—przez zmieszanie braunsztynu, tlenku kobaltu i żelaza.

Szkło mleczne otrzymuje się przez dodanie mąki kostnej, kryolitu, albo zamiast ostatniego mieszaniny fluszpatu i felszpatu. Tlenek cynowy barwi też mlecznie, używa się jednak bardziej do wyrobu emalii niż szkła.

Odbarwiacze. Odbarwianie szkła odbywa się dwojako: chemicznie i fizycznie.

Chemiczne. Krzemiany żelazawe barwią bardzo intensywnie na zielono, gdy żelazowe bez porównania słabiej na żółto; odbarwianie chemiczne szkła polega zatem na utlenieniu. Jako czynników utleniających używa się arszeniku, saletry, dwutlenku manganu i tlenu, przez wdmuchiwanie tego ostatniego do masy szklanej.

Fizycznie odbarwia się szkło przez farbowanie go kolorem dopełniającym. Najczęściej używa się tlenku niklu i braunsztynu. Działanie tego ostatniego jest więc podwójne: dopełniające i utleniające. Barwienie jednak temi obu preparatami jest błędne, oba te tlenki wytwarzają kolor fiołkowy, gdy tymczasem szkło, mające być odbarwione, posiada barwę zielonkawą; dopełniającą barwą do zielonej jest różowa. Odbarwianie temi tlenkami ma więc tylko o tyle miejsce, o ile barwa fiołkowa jest złożoną z różowej i niebieskiej—różowa odbarwia, lecz niebieska nadaje szkłu niepożądany brudno siny odcień.

W nowszych czasach zaczęto używać do odbarwiania selenków, te bowiem rozpuszczają się w szkle, barwiąc je silnie na różowo i osiągnięto, jak można było przewidzieć, wyniki świetne.

Fabrykacya. Materyały surowe, starannie zmielone, niekiedy nawet przesiane, bywają w odpowiednich izbach według recept ważone i dokładnie mieszane. Stosunek danych składników zwie się namiarem. Namiary te bywają bardzo rozmaite stosownie do rodzaju produkowanego szkła, gatunku materyałów surowych i innych warunków miejscowych. Podajemy dla przykładu kilka.

Zielone szkło butelkowe.	funty	Kryształ czeski.	funty	Szkło lustrzane.	funty
Piasku	100	Piasku	100	Piasku	100
Wyługowanego popiołu drzewnego	165	Potasu czystego	45—60	Kamienia wapiennego	38
Świeżego popiołu	35	Wapna lasowanego	15	Siarczanu sodu	38
Sody	35			Węgla	1,5
Marglu	80			Arszeniku	0,4
Otłuczów szklanych	800				

Kryształ angielski.	funty	Szkło prasowane.	funty
Piasku	72	Piasku	900
Minii	48	Sody	325
Potasu	24	Węglanu wapnia	100
		Saletry potasowej	15
		Minii	60
		Otłuczków szklanych	900
		Braunsztynu	1,25—1,75

W obliczaniu namiaru z danej analizy szkła i materyałów surowych trzeba zawsze wziąć alkaliów o procent więcej z powodu ich lotności.

Mieszanie przyprawy odbywa się w mniejszych fabrykach wprost łopatami, na podłodze, lub w odpowiednich korytach, w lepiej urządzonych zaś w bębnach chroniących robotnika od kurzu. Istnieje także przyrząd automatycznie wykonywający czynność namierzania i mieszania (przyrząd systemu R. Dralle). Tutaj jednak z wagi danego materyału surowego potrzeba przejść doświadczalnie na miarę.

Przyprawa na szkło bywa w niektórych hutach podgrzewaną, aby temperaturę pieca hutniczego przez nałożenie, na raz, dużej ilości zimnej przyprawy zanadto nie obniżać. Przyprawą tą napełnia się tygle szklarskie (donice) lub wanny. Z powodu, że przyprawa więcej zajmuje sobą miejsca aniżeli szkło z tejże stopione, donicę trzeba kilkakrotnie, zwykle 3 razy, napełniać. Huty wyrabiające kryształy, a szczególniej kryształ angielski mają donice zakryte hełmem, chroniącym szkło od redukująco działającego dymu. Jeśli materyałem opałowym jest torf, węgiel brunatny lub kamienny, hełm na donicy jest prawie nieodzowny w wyrobie kryształu angielskiego.

Nałożona przyprawa, topiąc się, wydziela dużo gazów wskutek rozkładu materyałów surowych (SO_2, O, CO_2, H_2O), które, topiącą się masę gruntownie mieszają i czynią sztuczne poruszanie masy zbytecznem. Dopiero w końcu procesu topienia miesza się już gotowe szkło kawałkiem drzewa lub kartoflem nasadzonym na drągu żelaznym, zanurzając tenże aż do spodu donicy. Czynność mieszania uskuteczniają również gazy, wywiązujące się ze spalenia drzewa lub kartofla. Inny sposób mieszania

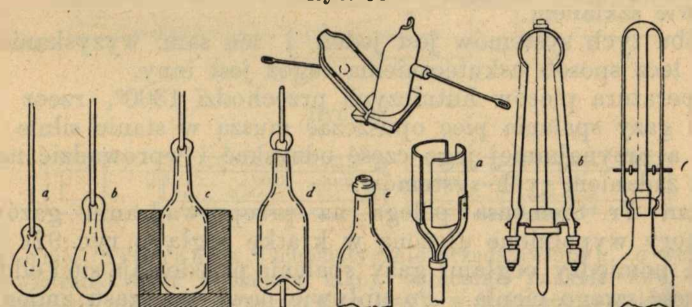
polega na wdmuchiwaniu zapomocą platynowej rurki tlenu do stopionego szkła. W tym razie mieszanie połączone jest z równoczesnym utlenieniem zanieczyszczeń żelazem.

Przed mieszaniem należy starannie oddalić z powierzchni szkła, pływający, jako tak zwana piana (Galla) nadmiar użytych topników. Mieszanie odbywa się w najwyższej temperaturze procesu topienia, około 1300°. Następny okres polega na ostudzeniu pieca do temperatury około 800°, aby szkło nabrało gętości odpowiedniej do wyrobu.

Wyżej opisana czynność mieszania potrzebną jest z następującego głównie powodu. Topiące się szkło, przebywszy okres gwałtownego wydzielania się gazów, wstępuje w drugi—klarowania się. Ponieważ tutaj gazy w małej tylko ilości się wydzielają mieszania masy stopionej już niema, szkło więc łatwo się rozdziela w swej masie i części jego zawierające większą ilość topników, szczególniej wapna, a w wyrobie szkła ołowiowego lub kolorowego, tlenków metali, opadają na dół, gdy kwaśniejsze jego części, jako lżejsze, zbierają się u góry. Rozdział ten szkła jest rzeczą praktycznie stwierdzoną; jak zaś dokładnie, niekiedy, trzeba czynność mieszania wykonywać, zobaczymy poniżej w wyrobie szkła optycznego.

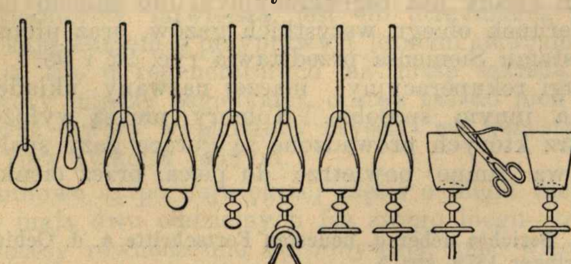
Przez odpowiednie otwory robocze szkło zostaje nabrane przez robotnika zapomocą piszczeli (rurek) żelaznych, następnie wydmuchane w kulki, które włożone do form żelaznych i silnie rozdęte przybierają fason danej formy. Poniższe dwie ryciny okazują stadya fabrykacyi butelki i kieliszka oraz niektóre narzędzia szklarskie.

Ryc. 90.



F a b r y k a c y a b u t e l e k. *a*, *b*, *c*, *d* stadya fabrykacyi butelki, oraz w *e* tak zwana półforma. — *a* kleszcze do przytrzymywania butelki od spodu w celu wykończenia (mundsztuka) wylewu. *b* i *c* pacle do wyciśnięcia wylewu, *d* forma żelazna na butelki.

Ryc. 91.



S t a d y a f a b r y k a c y i k i e l i s z k a.

Inny rodzaj wyrobu polega na prasowaniu odpowiedniemi prasami zaczerpniętego kawałka miękkiej masy szklanej.

Jakimkolwiek sposobem zrobione przedmioty szklane muszą być następnie studzone; proces ten zwykle nazywają błędnie hartowaniem. Polega on na powtornem ogrzaniu przedmiotu i następnem wolnem, stopniowem ostudzeniu, przez co przedmiot staje się mniej kruchym i stosunkowo miększym; jest to więc przeciwnie odhartowywanie. Doświadczenia Siemensa wykazały [1]), że przez studzenie tem szybciej może się odbywać, im wyższą jest temperatura powtórnego ogrzania. Ma się rozumieć nie można tego posuwać zbyt wysoko, aż do rozmiękczenia przedmiotu.

Piece szklarskie. Piece szklarskie stawiane bywają z doborowego materyału ogniotrwałego; ściany pieca i donice z szamotowego, sklepienie pieca z kwarcowego (dinas).

Stosownie do materyału opałowego systemy pieców są różne, tam gdzie jeszcze drzewo jest tanie budują najczęściej piece wprost ogrzewane, w innych znów miejscowościach, gdzie muszą opalać węglem lub torfem, po największej części gazowe. System jednak gazowy nawet w razie opalania drzewem jest z korzyścią używany, pozwala bowiem na zużytkowanie gałęzi, pieńków i innych odpadków.

Gaz wytwarzany z drzewa, torfu, węgla brunatnego lub kamiennego ma różny skład.

R. Dralle [2]), jako dobry gaz z węgla kamiennego przytacza następujący: N_2 63,5%, CO_2 3,6%, CO 22,8%, C_2H_4 —, H_2 2,2%, CH_4 7,4%, O_2 0,5%.

Piece właściwe. Systemy samych pieców szklarskich są, jak już wyżej powiedziano bardzo rozmaite. Pominiemy jednak mniej ważne, a zajmiemy się dwoma, wprowadzenie których spowodowało wielką zmianę w hutnictwie szklanem.

Cel obu tych systemów jest jeden i ten sam: wyzyskanie straconego ciepła, lecz sposób uskutecznienia tegoż jest inny.

Temperatura pieców hutniczych przechodzi 1300°, rzecz więc naturalna, że i gazy spalania piec opuszczać muszą w stanie silnie ogrzanym, ciepło to, a przynajmniej jego część odzyskać i wprowadzić napowrót do pieca, jest zadaniem tych systemów.

System Fr. Siemensa polega na przeprowadzaniu gazów spalenia przez komory wypełnione ułożoną w kratkę cegłą (p. ryc. 92). W wązkich przejściach pomiędzy cegłami gazy spalenia przedostają się i oddają cegłom znaczną część swego ciepła. Po upływie pewnego czasu zmienia się kierunek przepływu wszystkich gazów, to jest zmusza się gazy spalenia do przechodzenia przez drugie takie same komory, wówczas gdy przez pierwsze wprowadza się, zimny gaz, oraz zimne powietrze, które odbierają cegłom nagromadzone w nich ciepło.

System ten zwany jest regeneracyjnym lub zmiennym, bo co pewien czas zmienia kierunek obiegu wszystkich gazów, oraz płomienia. Schematycznie piec systemu Siemensa przedstawia ryc. 92 i 93.

Układ drugi rekuperacyjny, inaczej nazwany układem przeciwprądów, polega na innym sposobie. Komory nie są wyłożone cegłą, lecz rurami, wewnątrz których prowadzone są gorące gazy spalenia; pomiędzy rurami przepływa zimne powietrze do pieca; przez cienką ściankę rury

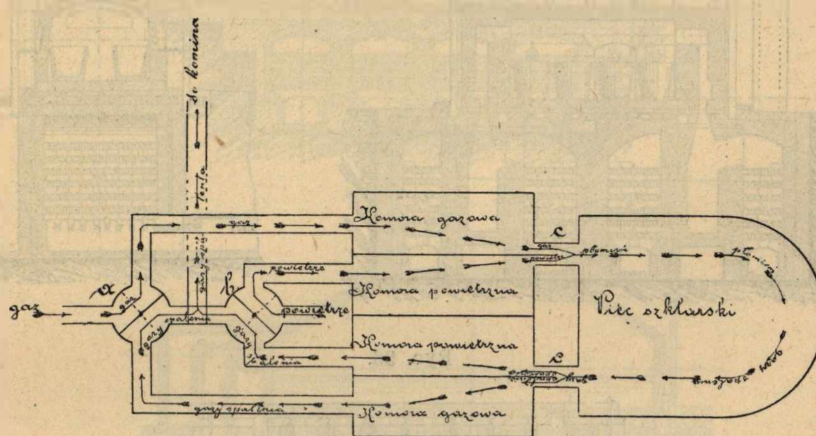
[1]) Steimann. Berichte ueber d. neuesten Fortschritte a. d. Gebiete d. Gasfeuerungen. Berlin, J. Springer 1879, str. 5.

[2]) Anlage u. Betr. d. Glasfabriken.

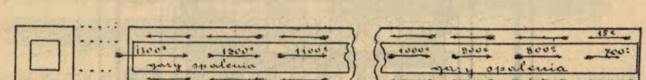
ciepło gazów spalenia ogrzewa powietrze. Schematycznie można sobie rekuperator przedstawić jako dwie rury jedna w drugiej.

Z schematu powyższego widocznem jest, że gazy spalenia o temperaturze stosunkowo najniższej, już ochłodzone, spotykają się z powietrzem o temperaturze atmosfery. Powietrze, płynąc dalej, spotyka się z coraz gorętszemi gazami i stopniowo przez to się ogrzewa. W tym układzie niema, naturalnie, zmiany kierunku płomienia, nie ma 4 komór, lecz tylko jedna, ta ogrzewa jedynie powietrze, gdy w układzie regeneracyjnym ogrzewane są i gaz i powietrze. Oba układy mają swoje dobre i złe strony. W pierwszym wyzyskanie ciepła jest większe, w drugim zaś, z powodu, iż kierunek płomienia nie ulega zmianom, bieg pieca jest regu-

Ryc. 92.



Ryc. 93.



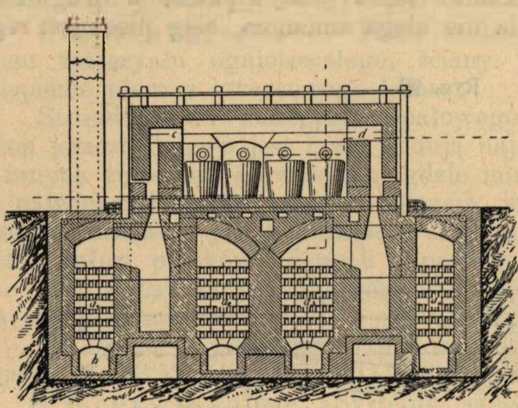
Piec systemu Siemensa (schematycznie przedstawiony). *a* weksel gazowy, *b* weksel powietrzny; obok posiadają klapy obracalne naokoło swej osi pierwszej; *c* palniki. Jeżeli po upływie pewnego czasu klapy w wekslach przekręcimy o 90^0 to jest ustawimy je jak wskazują linie kreskowane, to przepływ wszystkich gazów odbywać się będzie w wprost przeciwnym jak dotychczcs kierunku.

larniejszy, piece są tańsze, bo mniej skomplikowane, i co najważniejsza— czystość rekuperatorów łatwiejszą jest do utrzymania, regeneratory zaś łatwo się zatykają kurzem z przyprawy i lotnemi alkaliami; zanieczyszczenia te stapiają się w regeneratorach na masę szklistą, która zasklepia całkowicie otwory między cegiełkami, dostęp zaś do nich jest bardzo utrudniony, ponieważ otwory wypadałoby czyścić we wszystkich trzech kierunkach, gdy rury tylko w jednym.

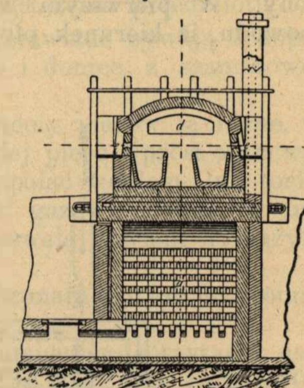
Piece wannowe są po największej części o biegu nieprzerwanym—to znaczy, że nie mają dwu oddzielnych faz swego biegu—topienia i wyrobu, lecz oba te procesy równocześnie się odbywają; piec więc jest ciągle wyrabianym. Składa się on z jednego rezerwoaru, czasem przegrodzonego,

z jednej strony pieca sypie się przyprawa, z drugiej zaś robotnicy szkło wyrabiają. Im szkło jest lepiej stopione, tem jest cięższe, najwyższa zaś warstwa jest stosunkowo lekką. To umożliwia wyrabianie szkła jedynie dobrze stopionego, a więc musimy je czerpać tylko z pewnej głębokości. Powtóre, ponieważ szkło bywa z góry ogrzewane, w dolnych warstwach jest chłodniejsze, posiada zatem konsystencyę odpowiednią już do wyrobu. Do czerpania szkła z pewnej głębokości służą tak zwane czółenka, które

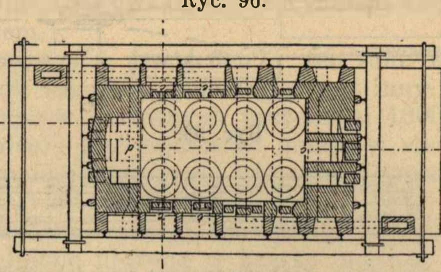
Ryc. 94.



Ryc. 95.



Ryc. 96.



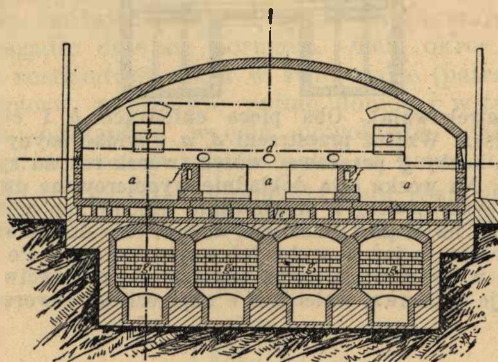
Piec donicowy regeneracyjny. a_1, a_2, a_3, a_4 są to regeneratory. Z kanału *b* wypływa gaz, ogrzewa się w regeneratorze a_1 i miesza w palniku *c* z gorącem powietrzem, ogrzanem w komorze a_2; płomień i gazy spalenia przepływają wzdłuż pieca i przechodzą przez *d* oraz regeneratory a_3 i a_4 do kanałów, weksli i wreszcie komina. W drodze tej oddają swe ciepło w komórkach a_3 i a_4. Po upływie np. pół godziny kierunek się zmienia—przez a_4 przeprowadza się zimny gaz, przez a_3 zimne powietrze, a przez a_1 i a_2 gazy spalenia. W piecu widać dwa szeregi, po cztery donice, w których się topi szkło i wyczerpuje otworami *c* do wyrobu. Pod ławami, na których stoją donice widać kanały komunikujące się z małym kominem (widniejącym z boku), przez nie przepływa zimne powietrze w celu chłodzenia (konserwowania) ław.

pływają w zbiorniku. Czółenko takie jest to skrzynka z materyału szamotowego, otwarta z góry, stale zanurzająca się w szkle na kilka cali (około 10). Skrzynka ta ma od spodu otwór. Szkło, będące już w czółenku, jest zaczerpnięte z głębokości około 10 cali i z tego czółenka bywa brane do wyrobu.

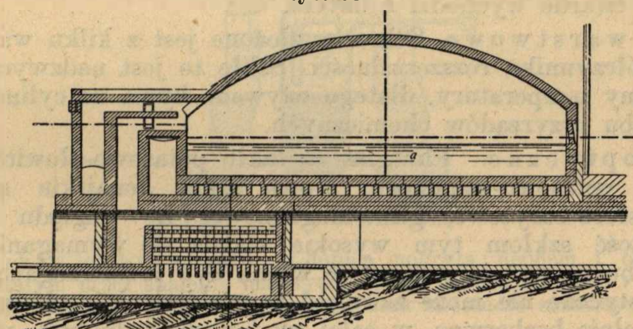
P i e c e c h ł o d z ą c e. Chłodniki mają zwykle bardzo prostą konstrukcyę, przytoczymy tu tylko piec chłodzący do szyb, który jest

w związku z tak zwaną rozciągalnią. Szkło szybowe sposobem belgijskim wyrabia się (wydmuchuje) w kształcie wydłużonych walców, pierwotnie z obu stron kopulasto zamkniętych. Po roztoczeniu jednego końca a odcięciu drugiego, otrzymujemy szybę w postaci powierzchni walca z obu

Ryc. 97.



Ryc. 98.



Piec wannowy okrągły. g_1, g_2, g_3, g_4 regeneratory, *b* i *c* palniki. Od *b* ciągną płomień i gazy spalenia ponad powierzchnią stopionego szkła *a a a* aż do *c* przepływając przy tem w kierunku wygiętym w kształcie podkowy; *d* otwory do sypania przyprawy; *i* otwory robocze; *f* przegrody umożliwiające topienie w jednej wannie trzech gatunków (kolorów) szkła; *e* kanały chłodzące opór wanny i wnętrza przegród.

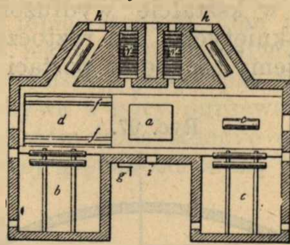
stron otwartego. Walec ten przecina się wzdłuż a następnie rozwija, prostuje w rozciągalni, pod wpływem powtórnego ogrzania, aż do stopnia częściowego rozmiękczenia.

Specyalne gatunki szkła.

Szkło lustrzane. Duże i grube szyby są walcowane. Z odpowiednio urządzonego pieca szklarskiego wyjmuje się donicę, zawartość jej wylewa na żelazny stół, i zapomocą żelaznego walca lanego na powierzchni tegoż stołu rozpłaszcza. W ten sposób otrzymane surowe szyby szlifuje się piaskiem, szmerglem i w końcu tlenkiem żelaza.

Szkło twarde (Hartglas). Szkło twarde, wynalezione zostało w roku 1874 przez de la Bastié; tworzy się ono jeżeli świeżo wyrobione

Ryc. 99.



Rozciągalnia) (sztrekownia). Oba piece chłodzące *b* i *c* są z rozciągalnią *a* w związku; *r*, *r* paleniska. Wzdłuż przestrzeni *d*, *a*, *e* widać szyny *f*, *f*; po tychże szynach można zapomocą korby *g* przesuwać wózek (wózek ten na rycinie zakrywa sobą dalszy ciąg szyn *f*, *f*). Na wózku leżą dokładnie wypolerowane dwa kamienie, na których uskutecznia się, przez otwory *i*, prostowanie walców zapomocą kawałka zwęglonego drzewa osadzonego na drążku żelaznym; *h*, *h* otwory do wsuwania walców; *e* jeden walec leżący już na wózku; *a* jedna szyba już rozprostowana. Po przesunięciu wózka w kierunku lewej ręki wyprostowana szyba znajdzie się naprzeciw pieca chłodzącego, do którego się je przesuwa, walec zaś *e* naprzeciwko otworu roboczego *i*.

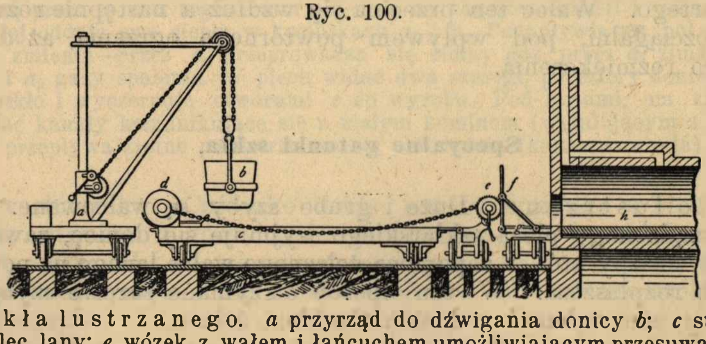
przedmioty szklane zanurzymy do oleju, tłuszczu lub żywicy, ogrzanych do 150—315° dla szkła wapniowego, oraz do 60—135° dla szkła ołowiowego. Szkło twarde wychodzi z użycia.

Szkło warstwowe Schrot'a złożone jest z kilku warstw, każda o innym współczynniku rozszerzalności. Szkło to jest nadzwyczaj wytrzymałe na zmiany temperatury, dlatego używane bywa na cylindry do lamp oraz do wyrobu przyrządów chemicznych.

Szkło optyczne. Flintglas = szkło potasowo-ołowiowe; Crownglas = szkło potasowo-wapniowe. Nowe szkła Jenajskie są: borowo-ołowiowe, fosforo-barytowe, glino-magnezowe. Ze względu na czystość i przezroczystość szkłom tym wysokie stawia się wymagania. Dlatego podczas wyrobu najwyższa staranność winna być przestrzeganą

Szkło optyczne nie może zawierać najmniejszych pęcherzyków gazu, musi być zupełnie bezbarwne, w całej swej masie jednolite; musi dobrze znosić powtórne ogrzanie aż do rozmiękczenia, nie okazując przy tem ani śladu odszklenia, oraz musi być twardem, aby się dało dokładnie polerować. Szkło optyczne topi się w piecu o jednej tylko donicy zakrytej hełmem.

Ryc. 100.



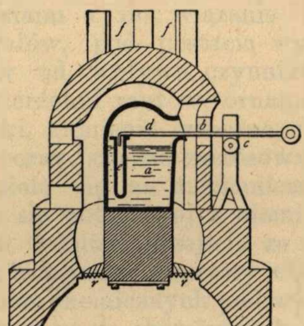
Lanie szkła lustrzanego. *a* przyrząd do dźwigania donicy *b*; *c* stół do lania szyb; *d* walec lany; *e* wózek z wałem i łańcuchem umożliwiającym przesuwanie walca *d*; *g* trzeci wózek z pomostem ruchomym *f*, z pomocą którego gotową szybę usuwa się po opuszczeniu pomostu, do pieca chłodzącego *h*.

Po stopieniu szkło dokładnie się miesza kartoflem, a następnie porusza mieszadłem w trakcie wzmagania się temperatury pieca tak długo, aż wszystkie pęcherzyki wydostaną się na powierzchnię i popękają. Dobroć szkła bywa kontrolowaną zapomocą wyjęcia próbki i wydmuchania próbnych baniek.

Gdy szkło jest już dostatecznie czyste, porusza się mieszadłem jeszcze przez kilka godzin, zniżając przytem ciągle temperaturę pieca, tak długo, dopóki tylko mieszadło daje się poruszać. Ten okres mieszania ma na celu zapobieżenie rozdziałowi szkła w swej masie (patrz wyżej). W końcu wyjmuje się najpierw mieszadło, potem donicę i wstawia tę ostatnią do innego pieca lekko ogrzanego w celu powolnego ochłodzenia. W ciągu tego okresu zawartość donicy zwykle pęka na kawałki.

Wybrane czyste kawałki zimnego szkła rozmiękcza się w formach szamotowych i po ostygnięciu wykończa przez szlifowanie i polerowanie.

Ryc. 101.



P i e c d o s z k ł a o p t y c z n e g o. *a* donica pokryta hełmem i otoczona naokoło ogniem, powstałym przez spalenie materyału opałowego na rusztach *r*, *r*; *b* otwór roboczy. Na walcu *c* spoczywa hak *d*, który porusza mieszadło szamotowe *e*. *f*, *f* komin.

S z t u c z n e d r o g i e k a m i e n i e. Do imitacyi dyamentu wiedeński złotnik Józef Strasser używał odpowiedniej mieszaniny, którą, od jego imienia strasem nazwano. Stras, według J. Strassera, składa się z 38,2% SiO_2, 53,0% PbO, 1,0% Al_2O_3 i 7,8% K_2O. Bastenaire zaś podaje następujący namiar dla strasu: 100 piasku, 40 minii, 24 potażu, 20 boraksu, 12 saletry, 0,4 braunsztynu.

Czystość materyałów surowych ma tu, naturalnie, największe znaczenie. Pod względem załamania światła stras niewiele ustępuje dyamentowi.

Do naśladowania kamieni zabarwionych, farbuje się stras podczas topienia odpowiednio barwiącymi tlenkami metali.

L i t e r a t u r a: H. E. B e n r a t h, Die Normalzusammensetzung des bleifreien Glases. Dorpat, 1868. — H. E. B e n r a t h, Beiträge zur Chemie des Glases. Dorpat, 1871. — Dr. H. E. B e n r a t h, Die Glasfabrikation. Brunświk, 1876 (F. Vieweg). — E. T s c h e u s c h n e r, Hand-

buch der Glasfabrikation nach allen ihren Haupt- und Nebenzweigen, Weimar (B. F. Voigt). — R. Dralle, Anlage und Betrieb der Glasfabriken. Lipsk, 1886 (Baumgärtner). — R. Gerner, Die Glasfabrikation. Wiedeń, 1897 (Hartleben). — E. Peligot, Le Verre, Paryż, 1876. — C. Feminet, Le Diamant et ses imitations. 1869. — P. Randau, Die Fabrikation der Emaile. Wiedeń, 1880. — H. Steyman, Gasfeuerungen und Gasöfen. 1801. — F. Steinman, Bericht über die neuesten Fortschritte auf dem Gebiete der Gasfeuerungen. Berlin, 1879 (J. Springer).— W. Mertens, Das Sandstrahlgebläse im Dienste der Glasfabrikation, (A. Hartleben).

Zaprawy.

Niektóre ciała jak glina, wapno, gips, cement i inne sproszkowane i połączone z wodą, a niekiedy z innemi jeszcze domieszkami dają produkty miękkie, plastyczne, które po pewnym czasie przeistaczają się w twardą masę. Produkty te, zwane są zazwyczaj zaprawami.

Zaprawy służą przedewszystkiem do zapełniania wolnych przestrzeni (spoin) pomiędzy kamieniami i do wiązania ich w jednę stałą całość. Niektóre z tych materyałów, pod postacią wypraw czyli tynków, służą do zabezpieczenia murów od wpływu czynników atmosferycznych; inne służą do upiększenia powierzchni murów, ornamentacyi i figur; z innych jeszcze robione są posadzki, kamienie sztuczne, rury, dachówki i inne t. p. przedmioty, znajdujące coraz szersze zastosowante. Zależnie od sposobu twardnienia, zaprawy dzielą się na mechaniczne i chemiczne. Pierwsze tężęją wskutek ulatniania się połączonej z niemi mechanicznie wody, jak np. zaprawa gliniana albo wskutek przejścia ze stanu stopionego w stan twardy, jak np. zaprawa asfaltowa. Zaprawy chemiczne przechodzą w stan stały wskutek pewnych zmian chemicznych pod wpływem wody i bezwodnika węglowego powietrza. Do zapraw chemicznych należą zaprawy wapienne, wodotrwałe i gipsowe. Podstawą wszystkich zapraw wapiennych jest wapń (Ca) i połączenia jego z CO_2, SiO_2, H_2SO_4, Al_2O_3, Fe_2O_3. Zaprawy wapienne dzielą się na zaprawy powietrzne i hydrauliczne (wodne).

Do powietrznych należy: zwyczajna zaprawa wapienna — mieszanina wodzianu wapnia i piasku.

Do zapraw wodotrwałych (hydraulicznych) należą: wapno hydrauliczne i wszystkie cementy, które zresztą używane są również jako zaprawy powietrzne wówczas, gdy zaprawa wapienna, jako wodotrwała zastosowania znaleźć nie może.

I. Zaprawa powietrzna.

Wapno i zaprawa wapienna.

Przez ogrzewanie (palenie) węglanu wapnia ($CaCO_3$) ulatnia się z niego bezwodnik węglowy (CO_2), a pozostaje tlenek wapnia (CaO):

$$CaCO_3 = CaO + CO_2.$$

Po dodaniu wody tlenek ten przechodzi w wodzian wapnia (wapno gryzące, wapno lasowane):

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2.$$

Palone wapno zlasowane wodą na ciasto daje w pewnym stosunku z piaskiem, zaprawę, służącą do łączenia kamieni i cegieł, a także do tynkowania murów. Tężenie tej zaprawy (twardnienie) i własność spajania kamieni objaśnia się tem, że zaprawa pochłania z powietrza bezwodnik węglowy, a wydziela wodę; tworzący się przy tem krystaliczny węglan wapnia działa łącząco. Węglan wapnia (56% CaO i 44% CO_2) — materyał surowy wszystkich zapraw wapiennych znajduje się w przyrodzie w stanie czystym niezabarwionym lub też zanieczyszczonym przez glinę, węglan magnezu, tlenki żelaza i związki organiczne. Te ostatnie i tlenki żelaza zabarwiają węglan wapnia na żółto, czerwonawo, zielono, brunatno i czarno. Ziemista odmiana węglanu wapnia znajduje się pod postacią kredy, zbita tworzy kamień wapienny (muszlowy) jurajski, ziarnista odmiana tworzy marmur. Do rzadszych należą węglany wapnia skrystalizowane szpat, aragonit oraz wapienie z domieszkami ciał smolistych (bitunicznych)— wapienie cuchnące.

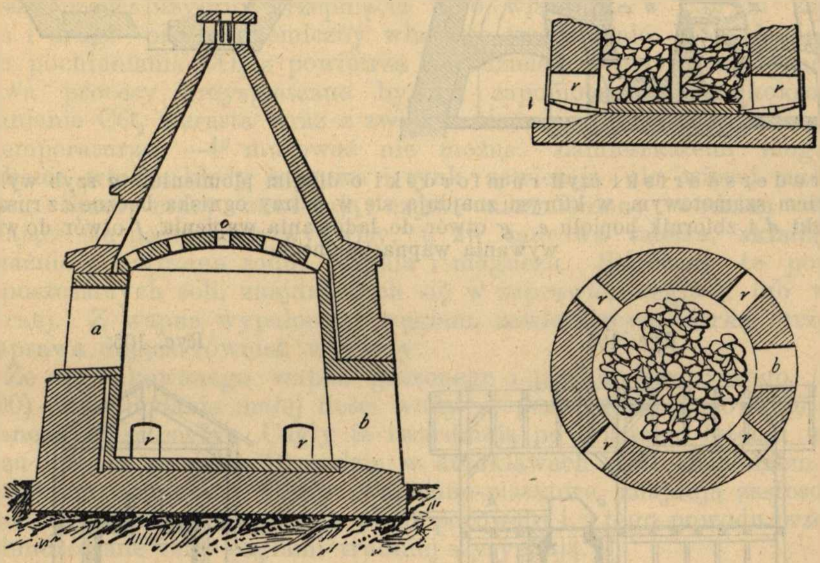
Niektóre wapienie zawierają dolomit (węglan magnezu), są to wapienie dolomitowe; zmieszane z krzemionką tworzą wapienie krzemionkowe; przez domieszkę gliny powstają wapienie marglowe. Wapienie porowate, gąbczaste tworzą t. zw. martwicę wapienną. Do wypalania wapna na większą skalę służą przeważnie wapienie jurajskie, muszlowe, marglowe oraz martwice wapienne i wapienie łąkowe. Wapień do wypalania wapna powinien zawierać bardzo mało związków żelaza, magnezu i glinu. Tylko z zupełnie czystego materyału otrzymuje się białe wapno palone, które przy gaszeniu powiększa znacznie swę objętość, przechodząc w delikatny proszek. Proszek ten rozrobiony wodą daje ciągliwe tłuste ciasto (tłuste wapno). Związki organiczne i smoliste w wapieniach nie szkodzą, gdyż spalają się. Żelazo zabarwia wapno na żółto i wtedy nie może być ono użyte do bielenia. Przy dużej zawartości (10 do 20%) glinu lub magnezu otrzymuje się wapno chude, które daje ziarniste, chude ciasto. Wapienie marglowe spiekają się łatwo przy wysokiej temperaturze, zatracają własność gaszenia się (przepalają się); nie nadają się one do wyrobu zapraw powietrznych, raczej do wodotrwałych.

W y p a l a n i e w a p n a. P i e c e w a p i e n n e. Węglan wapnia traci bezwodnik węglowy w 800° C. pod ciśnieniem 1 atmosfery. Obecność innych gazów jak tlenku węgla i pary wodnej ułatwia rozkład węglanu. Wapienie żelaziste i gliniaste należy wypalać ostrożnie aby się nie spiekły. Wypalanie wapna uskutecznia się w piecach okresowych (peryodycznych) i w piecach ciągłych. Zależnie od sposobu ogrzewania piece do wypalania wapna dzielą się na piece o płomieniu krótkim (małym) i o płomieniu długim (wielkim). W pierwszych wapień i paliwo układane są naprzemian warstwami; po zapaleniu najniższej warstwy paliwa płomień stopniowo podnosi się ku górze, przy czem każda warstwa wapienia wypalana jest przez paliwo pod nią się znajdujące. Paliwo używane w tych piecach powinno zawierać mało popiołu, aby niezanieczyszczać wapna i nie tworzyć na powierzchni wapienia szklistej powłoki; takie wapno gasi się trudno i tylko częściowo. Piece o długim płomieniu mają oddzielne palenisko i wapień w nich nie miesza się i nie styka zupełnie z paliwem, a wypala się wskutek działania rozżarzonych produktów spalenia. Okresowe wypalanie wapna odbywa się niekiedy w stosach dołach i piecach polowych; urządzenia te jednak zabierają dużo czasu, nie zużytkowują należycie paliwa i dają produkt źle wypalony. Racyonalniej wypalają wapno piece okresowe stałe, w których zyskuje się na robociźnie, czasie, paliwie i na

jakości wapna. Z liczby pieców okresowych na uwagę zasługują: piec lejowy i piec wapienny z Harcu (ryc. 102) (Harzer Kalkofen)· Wypalanie wapna na dużą skalę uskutecznia się wyłącznie w piecach ciągłych, pomiędzy któremi na wzmiankę zasługują piec rumfordzki inaczej rüdersdorfski (ryc. 103 i 104), piec piętrowy zgięty w postaci kolana systemu Dietza (ryc. 105 i 106) z długim lub krótkim płomieniem i piec pierścieniowy Hoffmana, używany również do wypalania cegieł. Na 100 kg wapienia zużywają w zwyczajnym piecu 30 do 40 kg węgla; piec pracujący z oszczędnością paliwa zużywa 11 do 12 kg węgla.

P a l o n e w a p n o CaO. Czyste wapno palone otrzymuje się tylko z wapieni czystych, nie zawierających żelaza. Wapno palone składa się

Ryc. 102.

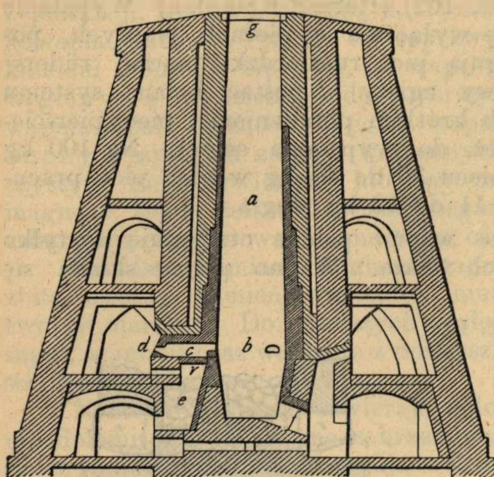


P i e c o d ł u g i m p ł o m i e n i u z H a r c u. *a* otwór do ładowania wapienia, *b* otwór do wyładowywania (zamurowywany w czasie wypalania), *o* otwory sklepienia, służące do regulacyi ciągu, *r* cztery ruszty.

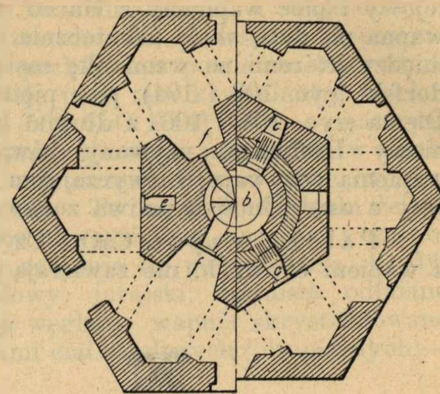
z 71,43% Ca i 28,37% O. W suchem powietrzu nie zmienia się, w wilgotnem silnie pochłania wodę i bezwodnik węglowy. Wapno, jako produkt ogniotrwały, używa się do wyrobu tygli ogniotrwałych, służących do stapiania platyny. W hutnictwie szklanem służy ono jako dodatek do wyrobu szkła wapniowego; oprócz tego wraz z koksem używane jest do fabrykacyi węglika wapnia.

W a p n o g a s z o n e $Ca(OH)_2$. Wapno palone zalane wodą wydziela znaczne ilości ciepła i powiększając swę objętość od $2^1/_2$ do 3 razy zamienia się na proszek—wodzian wapnia (wapno gaszone $Ca(OH)_2$). 100 części wapna zużywają teoretycznie 32 cz. wody, w rzeczywistości jednak używa się 2 cz. wody na 1 cz. wapna i zależnie od dobroci wypalonego produktu otrzymuje się tłuste lub chude ciasto wapienne. Wapno gaszone używa się przedewszystkiem w dużych ilościach do przygotowywania zapraw, rozcieńczone zaś wodą jako mleko wapienne lub rozpuszczone w wodzie jako woda wapienna, znajduje zastosowanie w bardzo wielu gałęziach przemy-

Ryc. 103.

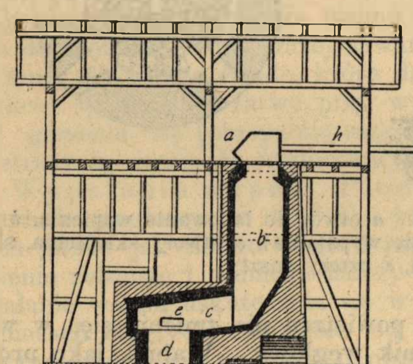


Ryc. 104.

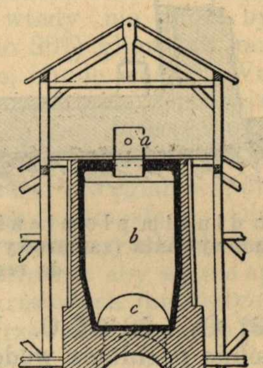


Piec rudersdorfski czyli rumfordski o długim płomieniu. *a* szyb wyłożony kamieniem szamotowym, w którym znajdują się w *b* trzy ogniska boczne *c* z rusztem *r*, drzwiczki *d* i zbiornik popiołu *e*. *g* otwór do ładowania wapienia, *f* otwór do wyładowywania wapna palonego.

Ryc. 105.



Ryc. 106.



Piec piętrowy Dietza do wypalania wapna i cementu. *a* otwór do ładowania, *b*, *c* przestrzeń do stopniowego ogrzewania, *d* przestrzeń do wypalania, w której wapno lub cement ogrzewa się zapomocą opału wprowadzonego przez przestrzeń *e*, służąca do studzenia, *g* otwór do wyładowywania wapna palonego, *h* rura odprowadzająca bezwodnik węglowy.

słu chemicznego; służy do przygotowania wodzianów sodu i potasu, chlorku wapnia, sody; używa się w fabrykacyi cukru, amoniaku, w garbowaniu skór i zmydlaniu tłuszczów; w farbiarstwie i w fabrykacyi nawozów sztucznych, służy ono również do bielenia i ma inne liczne zastosowania.

Przygotowywanie zapraw. Działanie zapraw opiera się na tem, że wapno gaszone wchłania stopniowo z powietrza CO_2, wydzielając wodę; w ten sposób utworzony krystaliczny węglan wapnia łączy kamienie lub cegły, wiąże je w jedną stałą całość. Proces ten jest niekompletny w razie użycia czystego ciąsta wapiennego, ponieważ to ostatnie przy wchłanianiu CO_2, kurcząc się, zasycha w silnie pękającą masę; dlatego też dodaje się do ciasta piasek, który czyni je porowatem, ułatwia dostęp CO_2 i wydzielanie wody; wtedy zaprawa bez kurczenia się i pękania z łatwością twardnieje. Przy twardnieniu zaprawy rozróżniamy 2 okresy: pierwszy pzoces fizyczny krzepnięcia albo wiązania, w którym zaprawa schnie i drugi—proces chemiczny właściwe twardnienie, które jest następstwem pochłaniania CO_2 z powietrza i wydzielania wody hydratyzacyjnej. Obydwa procesy przyspieszane bywają zapomocą ognisk koksowych; wchłanianie CO_2 wzrasta wraz z zwiększaniem się ilości wody w zaprawie. W temperaturze -4^0 murować nie można. Zamieszkałemi mogą być mieszkania wtedy, kiedy zaprawa i tynk zawierają nie więcej nad $1^1/_2\%$ wilgoci. Stare mury zawierają często niezmieniony wodzian wapnia. Zjawiające się na murach wykwity, t. zw. murowa saletra, składają się przeważnie z siarczanu sodu, wapnia i magnezu. Siarczany te powstają z rozpuszczalnych soli, znajdujących się w zaprawie, cegłach lub wodzie zaskórnej. Z wapna wypalonego węglem, zawierającym siarkę, otrzymuje się zaprawa dająca również wykwity.

Ze sproszkowanego wapna gaszonego i piasku kwarcowego (10 cz. na 100) przez dodanie małej ilości wody i przez silne prasowanie otrzymywane bywają cegły. Cegły te twardnieją po dłuższem leżeniu na powietrzu lub też w ciągu 10 godzin w autoklawach pod działaniem pary o wysokiem ciśnieniu. Cegły wapienno-piaskowe znajdują zastosowanie w budownictwie, są one jednak mało porowate i z tego powodu przestrzenie obmurowane temi cegłami trudniej wysychają.

II. Zaprawy wodotrwałe (wodne) czyli hydrauliczne.

Zaprawa wapienna powietrzna rozpuszcza się częściowo w wodzie i z tego powodu nie nadaje się do budowli wodnych. Zaprawy wodotrwałe, których główną składową część stanowią krzemiany wapnia, glinu i żelaza posiadają zdolność twardnienia nie tylko w powietrzu, lecz i wodzie i dzielą się na: *a*) cementy pucolanowe i żuzlowe, *b)* wapno hydrauliczne i cementy rzymskie, *c*) cement portlandzki.

a) Cementy pucolanowe i żuzlowe.

Związki bogate w krzemionkę zwane powszechnie pucolanami przez dokładne zmieszanie z wapnem dają cementy pucolanowe; związki te zawierające rozpuszczalne krzemiany glinu, tlenek żelaza i alkalia, w połączeniu z wapnem tworzą krzemiany oraz żelaziany i gliniany wapnia—związki, które pod działaniem wody twardnieją. Do pucolan naturalnych należą: pucolana właściwa czyli ziemia pucolanowa, tras, ziemia santory-

nowa, większość skał pochodzenia wulkanicznego, jak lawa, martwica bazaltowa, pumeks i t. p. W celu otrzymania cementów miesza się składniki w następującym stosunku: 3 obj. ziemi pucolanowej i 2 obj. wapna lasowanego na proszek lub też 1 cz. ziemi pucolanowej, 2 cz. wapna i 1 cz. piasku, albo 2 obj. trasu, 1 obj. ciasta wapiennego z dodaniem lub bez dodania piasku.

Cementy pucolanowe znane już były starożytnym rzymianom. Używali oni pulvis puteolanus, martwicę okruchową, którą znajdowali na brzegu morskim pod Bajac i Neapolem, a głównie pod Puzzoli. Również znaną była już dawno martwica wulkaniczna, gąbczasta, zwana w Niemczech martwicą nadreńską; znajduje się ona głównie w dolinach Nette i Brohl, sproszkowana nosi nazwę trasu. Za materyał surowy do cementu żuzlowego służą przeważnie pucolany sztuczne; pomiędzy niemi pierwsze miejsce zajmują żuzle z wielkich pieców. Niewielkie znaczenie mają również mączka ceglana i popiół z węgli kamiennych i brunatnych. Żuzle miałko sproszkowane mieszają się w pewnym stosunku zależnie od składu chemicznego z wapnem gaszonem i dają produkt zwany cementem szlakowym, a prawidłowiej żuzlowym. Cement ten wiąże wolno, lecz pod wodą staje się bardzo twardy.

Z mieszaniny 4 do 7 cz. żuzli z 1 cz. wapna gaszonego, zarobionej wodą otrzymują się cegły żuzlowe służące za materyał budowlany.

b) Wapno hydrauliczne i cement rzymski.

W końcu zeszłego stulecia znany budowniczy latarni morskiej Ediston w zatoce Plymouth w Anglii, Smeaton, chciał zastąpić zagraniczne zaprawy pucolanowe odpowiednim produktem miejscowego wyrobu i podczas doświadczeń doszedł do wniosku, że wszystkie wapienie, które pod działaniem kwasów pozostawiają osad gliniasty, dają po wypaleniu dobre zaprawy wodotrwałe. Doskonałe rezultaty otrzymał Smeaton z wapieni marglowych z nad Tamizy o składzie: krzemianu glinu 22,0%, tlenku żelaza 9,4%, węglanu wapnia 63,45%, fosforanu wapnia 2,5%, węglanu magnezu 1,5%, tlenku potasu 1,15%. Produkt otrzymany przez wypalenie tych wapieni nazwano cementem rzymskim, ponieważ z działania swego podobny był zupełnie do rzymskiego cementu pucolanowego. Wapienie marglowe o zbliżonym do powyższego składzie chemicznym znajdują się również we Francyi, Holandyi, Belgii, Niemczech, Rosyi, Austryi. W Polsce produkują cement rzymski jedynie w Galicyi.

Produkty otrzymane z wypalania wapieni marglowych dzielą się na wapno wodotrwałe (hydrauliczne) i cement rzymski.

Pierwsze otrzymuje się z wapieni, zawierających 20 do 25% gliny i przedstawia produkt, który po zamoczeniu wodą (gaszeniu) rozpada się na proszek, wydzielając bardzo dużo ciepła. Wapno wodotrwałe sprzedawane być winno w proszku, ponieważ nie zawsze cała ilość wypalonych kawałków po zamoczeniu wodą lasuje się na proszek. Ciężar właściwy 2,4—2,8.

Cement rzymski wypala się z wapieni zawierających 25 do 40% gliny i przedstawia produkt, który nie lasuje się wodą, lecz sproszkowany sztucznie, daje z wodą ciasto, które prędko twardnieje. Temperatura wypalania cementu rzymskiego powinna być niższą od temperatury, w której wapienie spiekają się. Cement rzymski jest to proszek koloru jasno żółtego

do brunatnego, o ciężarze właściwym 2,5 do 3. Jako zaprawa wodna używa się bez domieszki piasku.

Własności wapna hydraulicznego i cementu rzymskiego są zmienne i zależne nie tylko od składu chemicznego, lecz i od fizycznej budowy wapieni marglowych, a także od sposobu wypalania. Ta właśnie zmienność własności cementu rzymskiego była powodem, że zaczęto wyrabiać cement z marglów sztucznych t. j. z mieszaniny węglanu wapnia i gliny. Tak przygotowany cement nosi nazwę portlandzkiego.

c) Cement portlandzki.

Cement portlandzki wynaleziony został w roku 1824 przez angielskiego mularza Józefa Aspdina w Leeds. Nazwę swę otrzymał od bardzo rozpowszechnionego w okolicach Portlandu kamienia budowlanego, do którego jest podobny z koloru. Początkowo był produkowany tylko w Anglii. W r. 1855 założono pierwszą fabrykę w Szczecinie; w Królestwie Polskiem pierwsza fabryka powstała w roku 1857; w r. 1870 produkcya w Królestwie wynosiła zaledwie 5000 ton. Od roku 1885 czynne są już dwie fabryki, które w roku 1889 wyprodukowały 34.000 ton. W roku 1894 powstaje trzecia z kolei fabryka i produkcya zaczyna bardzo szybko wzrastać. W 1899 roku 7 fabryk w Królestwie wyprodukowało 141.660 ton. Obecnie egzystuje w Królestwie 9 fabryk, mogących wyprodukować 215.000 ton. W Rosyi do roku 1890 produkowano niewielką ilość cementu w sześciu fabrykach powstających stopniowo od 1866 roku. W r. 1891 wyprodukowała Rosya 115.000 ton. Obecnie istnieją 24 fabryki mogące wyprodukować 954.000 ton.

Do wyrobu cementu portlandzkiego służą węglany wapnia pod każdą postacią i glina. Wapienie służące za materyał surowy do wyrobu cementu portlandzkiego nie powinny zawierać piasku ani kamieni kwarcowych, jakie się np. znajdują w kredzie; ilość magnezyi nie powinna przekraczać 3%. Gliny nie powinny również zawierać piasku i rudy i powinny być łatwo topliwe, własność tę warunkują tlenek żelazowy i alkalia zawarte w glinach. Poniżej podajemy jako przykład analizę materyałów surowych przerabianych w niektórych fabrykach Królestwa:

	I.		II.		III.	
	Wapień	Glina	Wapień	Glina	Wapień	Glina
SiO_2	3,44	55,20	1,91	63,17	3,70	58,38
Al_2O_3	0,27	19,96	0,30	20,05	2,98 (Al_2O_3 + Fe_2O_3)	21,99 (Al_2O_3 + Fe_2O_3)
Fe_2O_3	0,39	6,16	0,60	3,50		
CaO	52,52	3,11	53,24	2,05	51,09	5,97
MgO	0,80	1,42	0,20	0,24	0,35	—
SO_3	0,004	0,17	—	—	0,62	4,64
$Na_2O + K_2O$	—	3,00	—	1,91	—	—
CO_2, H_2O i zw. organ.	42,12	9,31	42,66	9,50	40,70	8,71

Trafiają się jednak naturalne związki chemiczne, skład których odpowiada mieszaninie materyałów surowych, używanych do fabrykacyi portlandzkiego cementu. Związki takie mogą być odrazu wypalane na cement i wtedy fabrykacya polega tylko na wypaleniu i sproszkowaniu otrzymanego w ten sposób produktu, zwanego naturalnym cementem portlandzkim.

F a b r y k a c y a. Sztuczne przygotowanie mieszaniny surowej, ma na celu jaknajściślejsze zmieszanie wapienia i gliny. Przeróbka materyałów surowych polega przedewszystkiem na bardzo dokładnem ich rozdrobieniu i zmieszaniu. Ponieważ glina tem łatwiej się stapia t. j. przechodzi w krzemiany wapnia oraz żelaziany i gliniany wapnia, im dokładniej jest z wapieniem zmieszana, istnieją różne sposoby przerabiania materyałów surowych.

Sposób mokry czyli system odpławiania (szlamowania) polega na rozdrabianiu zmieszanych w odpowiednim stosunku wapieni (najczęściej kredy) i gliny zapomocą odpowiedniego mieszadła, w którem pozostaje piasek i kamyki, znajdujące się w glinie lub kredzie, a delikatny szlam odprowadzony zostaje do osadzalników. Po usunięciu wody ze szlamu pozostały gąszcz przerabia się w krajalnicach i maszynach do prasowania na cegły, z których po wypaleniu w piecach otrzymuje się cement. Proces półmokry polega na tem, że odpławiony (odszlamowany) wapień miesza się z suchą miałko sproszkowaną gliną lub częściej odszlamowana glina oczyszczona z piasku, kamyków i rudy miesza się z miałko sproszkowanym i suchym wapieniem. Z mieszaniny formuje się również cegły do wypalenia.

S p o s ó b s u c h y. Wapień i glina po wysuszeniu proszkują się razem albo każde oddzielnie i po dokładnem zmieszaniu rozrabiają się wodą i przerabiają na cegły.

W ostatnich latach przy przeróbce niektórych czystych gatunków kredy i gliny zastosowano nowy system Berggreen, który używa kilku kondygnacyi walców mieszadeł przerabiających obydwa materyały surowe wprost z kopalni na jednorodne ciasto. Z ciasta tego formują się również cegły.

Przy wszystkich sposobach przeróbki cegły zależnie od fizycznych własności materyałów surowych mogą być formowane w prasach suchych lub mokrych. W pierwszym wypadku zawierają cegły 5 do 10% wody; w drugim 18 do 23%. Cegły z pras suchych mogą być bez suszenia wypalane na cement, lecz jedynie w niektórych systemach pieców jak np. Schneidra. Cegły z pras mokrych ulegają suszeniu w suszarniach najrozmaitszych systemów. Najwięcej znane są suszarnie systemu Fetnera i Zieglera, Bocka, Möllera i Pfeifra, Cummera i inne. Do wypalania suchych cegieł służą piece ciągłe Schneidra, Dietscha i pierścieniowe Hoffmana. We wszystkich cementowniach amerykańskich, a obecnie w wielu cementowniach niemieckich cement wypala się w piecach obrotowych. Piece te składają się z 20 do 30-to metrowej rury żelaznej średnicy $1^1/_2$ do 2 metrów wyłożonej cegłą ogniotrwałą. Do rury tej leżącej pochyło na rolkach z jednego końca wprowadza się mieszaninę materyałów surowych, z drugiego wdmuchuje się pył węglowy lub naftę, służące jako paliwo. Sama rura obraca się około swej osi i tym sposobem znajdujący się w niej materyał posuwa się naprzód przechodząc przez całą rurę w pierwszej połowie której panuje temperatura potrzebna do wypalania cementu. Piece obrotowe zmniejszają koszt przeróbki cementu, ponieważ wypalają bez formowania cegieł bądź sproszkowaną mieszaninę materyałów surowych (system suchy), bądź też mokry szlam odpławiony z materyałów surowych podług systemu mokrego lub półmokrego.

Otrzymywana z pieców wypalona w temperaturze 1000 do 1500^0 C mieszanina materyałów surowych tworzy mniej lub więcej drobne bryły ciemnozielonego koloru, które noszą nazwę klinkieru i wyobrażają gotowy

nie sproszkowany jednak cement portlandzki. Klinkier podlega rozdrobnieniu i sproszkowaniu w różnego rodzaju maszynach, jak łamaczach, młynach kulowych, rurowych i innych, oraz przesianiu w przesiewaczach zwyczajnych i separatorach powietrznych. Dokładnie sproszkowany cement jako mąka cementowa po odleżeniu się w magazynach wysyła się w beczkach drewnianych różnej wielkości i workach.

Własności cementu portlandzkiego.

Skład chemiczny. Wapno, krzemionka, tlenek glinu i żelaza stanowią główne składowe części cementu; w mniejszych ilościach znajdują się magnezya, kwas siarkowy i alkalia, które to składniki pochodzą z materyałów surowych lub paliwa częściowo zaś jak np. kwas siarkowy z gipsu dodawanego do gotowego cementu portlandzkiego cementu dla normowania czasu tężenia. Skład chemiczny dobrych cementów portlandzkich waha się w następujących granicach: CaO 58—67%, SiO_2 20—26%, Fe_2O_3 2—6%, Al_2O_3 4—10%, MgO $^1/_2$—3%, K_2O+Na_2O ślady do 3%, SO_3 ślady do 2%.

Strata H_2O i CO_2 przy prażeniu odleżałego cementu wynosi 0,26 do 2,77%. Reszta która pozostaje przy rozpuszczaniu cementu w kwasie solnym wynosi 0,12%—1,28%.

Przy rozpuszczaniu w kwasie solnym wydziela się cokolwiek H_2S. Ilość tego ostatniego w cementach żuzlowych znacznie się powiększa.

Stopień sproszkowania. Cement portlandzki jest to zielonawoszary proszek o ciężarze właściwym 3,05 do 3,25. Ciężar rzeczywisty cementu portlandzkiego zależy od miałkości proszku. Jeden litr cementu przesianego przez sito 4,900 otw. na 1 cm^2 waży w stanie nastroszonym 1,1—1,5 kg, w stanie zbitym 1,9—2,2 kg. Stopień sproszkowania cementu ma duży wpływ na jego działanie, ponieważ grubsze cząsteczki w cemencie grają rolę tylko mechanicznej domieszki, jak np. piasek. Podług przepisów normalnych proszek cementowy nie powinien zostawiać na sicie o 900 otworach na 1 cm^2 więcej nad 10% pozostałości. Obecnie większość fabryk cementu wyrabia proszek o 0,5 do 5,0% pozostałości na sicie o 900 otworach i 15 do 30% na sicie o 4.900 otworach na 1 cm^2.

Twardnienie. Cement portlandzki zarobiony wodą w ilości 26 do 36% daje ciasto, które po pewnym czasie twardnieje. Reakcya chemiczna jaka zachodzi w składnikach cementu portlandzkiego pod działaniem wody nie jest dotąd jeszcze należycie zbadana i wyświetlona, tak jak nie jest zbadane ugrupowanie się i stosunek związków składających cement portlandzki. Istnieje kilkadziesiąt teoryi twardnienia cementu, najczęściej sprzecznych ze sobą. Stwierdzono jedynie, że podstawowym związkiem w cemencie jest rozpuszczalna krzemionka, która tworzy związki z wapniem, glinem i żelazem; pod działaniem wody związki te twardnieją. Na przebieg twardnienia zaprawy w wodzie i powietrzu ma pawien wpływ bezwodnik siarkowy [1]).

[1]) Badaniami nad twardnieniem zapraw i konstytucyą cementu zajmowali się Fuchs, Winkler, Knapp, Fremy, Pettenkofer, Landrin, St. Clair Deville, Rivat, Vicat, Chateauney, Früling, Feichtinger, Michaelis, Erdmenger, Hanenschild, Held, Michel, Suming, Liewen, Szulaczenko, Ljamin, Candlot, Le Chatelier, Zulkowsky, Leduc, A. Mayer, Rebuffat, Tomer, Rohland i inni. Bliżej interesujących się teoryami twardnienia cementu odsyłamy do prac i artykułów wyżej wymienionych badaczy podanych w literaturze zamieszczonej poniżej.

Zjawisko twardnienia utworzonego z cementu i wody ciasta nazywa się tężeniem lub wiązaniem cementu, a czas od zarobienia wodą do stwardnienia czasem tężenia. Znane są cementy szybko i wolno wiążące. Do pierwszych należą te, których czas tężenia nie przechodzi godziny. Czas tężenia cementów wolnowiążących trwa 1 do 12 godzin. Na zmniejszenie lub zwiększenie czasu tężenia cementów mają wpływ różne związki i czynniki np. węglany i wodziany alkaliczne; zarabianie cementu gorącą wodą przyspiesza tężenie. Przez dodanie siarczanów np. gipsu czas tężenia cementu zwiększa się i z tego powodu gips używa się do fabrykacyi cementu jako domieszka normująca czas tężenia. Po związaniu cement portlandzki twardnieje w dalszym ciągu na powietrzu lub wodzie i osiąga największą wytrzymałość dopiero po 6 do 18 miesiącach. Domieszka gipsu do 2$^0/_0$ powiększa wytrzymałość cementu; większe ilości gipsu sprowadzają w zaprawach cementowych zjawisko pęcznienia i są z tego powodu szkodliwe. Woda morska opóźnia twardnienie z powodu zawartości chlorku i siarczanu magnezu, które z wapnem cementu tworzą chlorek i siarczan wapnia. Mróz mniej oddziaływa na cement portlandzki niż na inne cementy. Podczas tężenia działa on szkodliwie; po związaniu niema żadnego wpływu.

W y t r z y m a ł o ś ć c e m e n t u n a r o z e r w a n i e i c i ś n i e n i e. Podług norm rosyjskich wolnowiążący dobry cement powinien wytrzymywać po 24 godzinach leżenia na powietrzu i 6 dniach w wodzie 20 kg na 1 cm^2, a po 28 dniach wodzie 25 kg na 1 cm^2. Mieszanina zaś tego cementu z piaskiem normalnym (piasek normalny przygotowuje się z czystego piasku rzecznego przesianego przez sita o 64, 144 i 225 otworach na 1 cm^2; zmieszanie w równych częściach pozostałości na sitach o 144 i 225 otworach daje piasek normalny w stosunku 1 cz. cementu do 3 cz. piasku powinna mieć po 7 dniach wytrzymałość na rozerwanie nie mniejszą od 5 kg na 1 cm^2, po 28 dniach 8 kg na 1 cm^2. Najwięcej rozpowszechnionym przyrządem do badania cementu co do wytrzymałości na rozerwanie jest aparat Michaelisa. Próby na zgniecenie, podług norm rosyjskich niewymagane, powinny wynosić po 28 dniach minimum 160 kg na 1 cm^2 (przepisy niemieckie).

S t a ł o ś ć o b j ę t o ś c i. Cement portlandzki powinien się odznaczać stałością objętości. Za próbę służyć ma placek przygotowany na płytce szklanej z cementu czystego; po 24 godzinach na powietrzu i dłuższej obserwacyi późniejszej w wodzie (27 dni) nie powinien ujawnić spaczeń ani rysów na krawędziach. Takiż placek suszony godzinę w 120^0 C lub gotowany w wodzie w ciągu 3 godzin nie powinien spaczać się i pękać na krawędziach. Przyczyną zmiany objętości lub pęcznienia zapraw cementowych może być wysoka zawartość magnezyi (więcej niż 3$^0/_0$), lub gipsu (więcej niż 2$^0/_0$), lub też wolne wapno; złe zmieszanie materyałów surowych i słabe wypalenie mieszaniny jest również przyczyną pęcznienia cementu.

Fałszowanie cementu.

Niektóre domieszki do cementu portlandzkiego jak wapień, glina, piasek, popiół i żuzle z wielkich pieców w ilości większej niż 2$^0/_0$ zmieniają własność cementu, który przestaje być wtedy właściwym cementem

portlandzkim i zamienia się na cementy mieszane lub żuzlowe. Dlatego też za prawdziwy cement portlandzki ogólnie uważany jest produkt otrzymany przez zmieszanie węglanu wapnia z gliną. Wypalanie mieszaniny tej do spieczenia i rozdrobnienie na miałki proszek, który nie może zawierać więcej nad 2% domieszki ciał obcych.

Zastosowanie.

Cement portlandzki używa się jako zaprawa zarówno powietrzna jak i wodotrwała; zależnie od celu używa się cement czysty lub też zmieszany z piaskiem, żwirem, szabrem ceglanym lub wapnem. Cement z piaskiem lub wodą daje zwyczajną zaprawę cementową. Mieszanina cementu, piasku i wapna nazywa się zaprawą cementowo-wapienną. Cement, piasek i żwir lub szaber daje beton. Woda używana do zarabiania cementu powinna być czystą, bez szlamu. Piasek winien być odmyty z gliny i oczyszczony z torfu i części ziemistych. Żwir i szaber muszą być dobrze wypłukane. Cegły powinny być dobrze wypalone i nie lasujące się. Ilość piasku i domieszek w zaprawie cementowej zależną jest od przeznaczenia danej budowli; 1—2 cz. piasku na 1 cz. cementu ma zastosowanie przy wymaganiach nadzwyczajnej wytrzymałości i dużej odporności na zniszczenie i nieprzepuszczalność wody. 1 cz. cementu na 3—4 cz. piasku używa się przy zwyczajnych wyprawach ścian, w fundamentach, kamieniach sztucznych i t. p. Zaprawa wapienno-cementowa składa się z mieszaniny 1 cz. cementu, 5 cz. piasku i 0,5 cz. ciasta wapiennego. Następujące proporcye znajdują zastosowanie w betonach:

Cement	1	1	1	1	1 cz.
Piasek	2	3	4	5	6 „
Żwir lub szaber	4	6	8	10	12 „

Piasek służy do wypełnienia szczelin. Przez ubijanie mieszaniny trzech wymienionych wyżej składników otrzymywany jest beton.

Budowle betonowe znalazły zastosowanie przy fundamentach, mostach, rezerwoarach wodnych i t. p. Budowle żelazno-betonowe (beton z wkładkami z prętów żelaznych i siatek) zostały wprowadzone w r. 1861 przez francuskiego ogrodnika Moniera w Paryżu, a następnie znacznie udoskonalone przez kilka systemów, z których najwięcej rozpowszechniony jest system Hennebique. Części żelaza pokryte cementem znajdują zastosowanie w budowlach jako sklepienia, dźwigary, słupy i t. p.

Beton i mieszanina cementu z piaskiem służą do wyrobu dachówek, rur, figur, wazonów, słupów i t. p., które to przedmioty bywają również często pokrywane farbami mineralnemi.

Cementy mieszane.

Do grupy tej zaliczyć można gotowe zaprawy wodotrwałe, do których dodawane są często różne domieszki i nazwa cementów zależy przeważnie od głównego ich składnika.

Cement selenitowy Scott'a. Wapno palone, do którego przed lasowaniem dodaje się 1—2% gipsu, lub które lasuje się w wodzie gipsowej, daje zaprawę wodotrwałą, zwaną, od nazwiska wynalezcy, cementem Scott'a. Zaprawa selenitowa służy do wyrobu kamieni sztucznych.

Cement Scott'a otrzymuje się przez wypalanie mieszaniny bezwodnego gipsu z wapnem.

Cementy magnezyowe i dolomitowe. Tlenek magnezu czyli magnezya palona lub też dolomit wypalone w nizkiej temperaturze posiadają własności wodotrwałe. Znakomity cement magnezyowy otrzymał Sorel przez mieszanie palonej magnezyi z zgęszczonym roztworem chlorku magnezu. Mieszanina ta silnie się rozgrzewa i krzepnie na masę twardą, która pod działaniem wody staje się coraz twardszą, lecz mało jest wytrzymałą na wpływy atmosferyczne. Służy jako kit do spajania metalów i szkła oraz jest odporną na działanie tłuszczów.

Gips.

Gips palony należy również do zapraw, ponieważ zarobiony wodą wiąże się ponownie z taką ilością wody jaką utracił przy paleniu i stopniowo rozgrzewając się i powiększając swoją objętość o 1% tężeje, a po pewnym czasie zamienia się na masę twardą.

Otrzymuje się z gipsu $CaSO_4 + 2H_2O$ występującego w naturze w odmianach krystalicznej, ziarnistej (alabaster) włóknistej, zbitej i ziemistej. Gips zawiera wodę krystaliczną, którą przy ogrzewaniu stopniowo traci. Zależnie od stopnia ogrzania nabiera gips palony różnych własności: 1) gips naturalny nieodwodniony zawiera 21% wody krystalicznej i trudno rozpuszcza się w wodzie (1 cz. gipsu w 400 cz. wody); 2) gips ogrzany do temperatury 100° C zawiera połowę pierwotnej ilości wody; 3) gips palony w 120—135° C zawiera 25% pierwotnej ilości wody i zarobiony wodą twardnieje prędko; 4) gips odwodniony zupełnie, lecz w temperaturze nie wyższej nad 200° C twardnieje prędko z wodą również; 5) bezwodny (anhydryd) wiąże się z wodą powoli, a po stwardnieniu nie ujawnia własności wodotrwałych; 6) gips wypalony w temperaturze 400 do 500° C (żaru czerwonego) wiąże wodę powoli, a po stwardnieniu ujawnia własności wodotrwałe.

Wypalenie gipsu naturalnego ma za zadanie wydalenie z niego wody i bywa uskuteczniane, zależnie od zastosowania, w rozmaitej temperaturze. Cała masa gipsu powinna być równomiernie w jednej i tej samej temperaturze wypalona, aby otrzymać produkt o jednakowych własnościach.

Do wypalania gipsu służą specyalnie przystosowane piece okresowe i piece kotłowe ogrzewane zzewnątrz. Przy wypalaniu chodzi o to, aby paliwo nie stykało się z materyałem surowym, ponieważ w przeciwnym razie powstają siarczki wapnia. Rozdrobiony i zmielony na proszek gips palony powinien być przechowywany w miejscu suchem i przy przesyłce szczelnie opakowany, ponieważ chciwie wchłania wilgoć.

Jako zaprawa gips używa się do wyrobu lekkich murów przedziałowych, tynków, ozdób architektonicznych, służy do przygotowania kamieni sztucznych i odlewów. Przez dodanie do zaprawy wapiennej nie-

wielkiej ilości gipsu, otrzymuje się zaprawę gipsowo-wapienną przedstawiającą tę dogodność, że po stwardnieniu ma większą wytrzymałość, że z drzewem, trzciną, gliną wiąże się prędzej i mocniej, że nie pęka i od ściany nie odpada. U nas pokłady gipsu znajdują się w gub. kieleckiej; tam przeważnie wyrabiany jest gips palony.

Literatura. Jakób Heilpern, Nauka mularstwa, tom 1-szy, cz. II-ga (zawiera obszerną pracę o zaprawach).

Feichtinger, Die chemische Technologie der Mörtelmaterialien, Brunświk (Fr. Vieweg i Syn). — Carl Naske, Die Portlandzement-Fabrikation. Lipsk, 1903 (Th. Thomas). — Carl Schoch, Die moderne Aufbereitung der Mörtelmaterialien. — E. Candlot, Ciment et chaux hydraulique. — E. Leue, Chaux et ciment.

Prace o chemii cementu i teoryi twardnienia zapraw różnych autorów dotąd rozrzucone są przeważnie w rocznikach Thonindustriezeitung, Berlin Krapstrasse 5, oraz w rocznikach Chemika Polskiego.

Nawozy sztuczne.

Życie roślin i zwierząt polega na przyjmowaniu pokarmu i przerabianiu go na substancye potrzebne do budowy i podtrzymania organizmu i rodzaju.

Jednym ze składników pożywienia roślin jest bezwodnik węglowy — produkt przemiany materyi w organizmach zwierzęcych. Zostaje on pochłaniany z powietrza przez liście roślin. Inne niezmiernie ważne dla rozwoju roślin składniki pożywienia, czerpane są z gleby, przedewszystkiem więc: woda, ułatwiająca krążenie soków roślinnych; dalej azot, niezbędny zwłaszcza przy powstawaniu zapasowych i tworzeniu się ważnych dla rozwoju roślin substancyi; i wreszcie jeszcze inne nieorganiczne składniki, mające, jak to pierwszy Liebig niezbicie dowiódł, również ogromne znaczenie dla powyższych celów i dla wzmocnienia organizmu roślinnego.

Jeżeli zatem roślina ma się normalnie rozwijać i dać dobry plon, nie może ona cierpieć na brak któregokolwiek z powyższych składników.

W powietrzu znajduje się zawsze dość bezwodnika węglowego i wody. Inaczej jednakże ma się rzecz z azotem i nieorganicznymi składnikami, czerpanymi z gruntu.

Niektóre rośliny, a mianowicie strączkowe (leguminowe) mogą przyswajać azot bezpośrednio zapomocą bakteryi, zawartych w brodawkach korzeniowych. Ogólnie jednak azot powinien być dostępnym dla roślin pod postacią azotanów lub amoniaku. Ciała te powstają w ziemi jako produkt przemiany związków organicznych, zawierających azot; przeważnie ednak wskutek wegetacyi, wyczerpują się one prędzej, aniżeli powstać mogą. Zwłaszcza, rośliny hodowane dla wyżywienia człowieka i zwierząt, wyciągają z gleby taką ilość substancyj azotowych, że bez sztucznego dopełniania stały rozwój tych roślin byłby niemożliwy.

To samo ma miejsce z nieorganicznymi składnikami pożywienia roślin.

Liebig, na zasadzie swych doświadczeń, dowiódł, że dopiero obecność rozpuszczalnych siarczanów, fosforanów, chlorków i krzemianów: potasu, sodu, magnezu, wapnia i żelaza czyni glebę zdatną do celów rolnictwa; zwłaszcza nieodzownymi są potas i kwas fosforowy obok wapnia.

Wymienione wyżej nieorganiczne składniki pożywienia powstają z ciągłego, stale powtarzającego się procesu wietrzenia odłamków skał, stanowiących właściwą powierzchnię ziemi.

Dzięki cennej właściwości roli (próchnicy) łączenia się z nimi są one ocalone od wyługowania przez deszcze. Ponieważ jednak tworzenie się tych składników nie dotrzymuje kroku zużycia, starano się już oddawna wzbogacać rolę przez ugorowanie i nawożenie.

Dawniej do tego celu w zupełności wystarczał obornik, zawierający azot, kwas fosforowy, potas i t. d. pod postacią zwierzęcych i ludzkich odchodów, a to z tego powodu, że zbiór i zużycie lokalnie były niezbyt od siebie odległe. Dziś, przy intensywnem gospodarstwie jest to niemożliwem, niewystarczającem; brak ten powinien być wyrównywany sztucznemi środkami objętemi nazwą nawozów sztucznych.

Wiadomo, że wszystkie większe gospodarstwa rolne produkują na sprzedaż zboże, nasiona oraz inne produkty gospodarskie. Otóż pod postacią sprzedawanych produktów, pozbywają się one stale pewnej ilości niezbędnych dla pożywienia roślin substancyj, jako to: kwasu fosforowego, potasu, azotu i t. d.

Jak duże są te ilości wskazuje poniżej zamieszczony wykaz analiz niektórych produktów:

W tysiącu kilo suchej substancyi znajduje się:

	potasu kilo	kwasu fosforowego kilo
Pszenicy	6,14	9,26
Żyta	6,58	9,81
Owsa	5,14	7,23
Jęczmienia	5,24	9,02
Grochu	11,41	9,95
Nasienia koniczyny czerwonej	15,91	17,07
Siana	15,38	4,82
Koniczyny pastewnej czerwonej	21,96	6,74
Koniczyny pastewnej białej	12,07	10,07
Kartofli	22,76	6,53
Buraków cukrowych	21,27	4,24

W tysiącu kilo suchej substancyi zawarte jest:

Mięsa	16,76	17,27
Mleka	12,04	13,38;

a również dane analiz następujących:

Popiół zawiera kwasu fosforowego:

Ziarn zbożowych	30—40%	Słomy zbożowej	3—5%
Ziarn grochu	40%	Łodygi grochu	12—15%
Bobu, rzepaku	40%	Łodygi bobu, rzepaku, koniczyny, siana	7—8%

Widzimy zatem, ile rok rocznie cennych substancyi pozbywa się rolnik wraz ze sprzedanem ziarnem; rozumie się, że gleba jego staje się o tyle biedniejszą i mniej zdatną do dalszej produkcyi.

Każdy rolnik, dążący do podniesienia renty ze swego majątku, powinien starannie unikać gospodarstwa rabunkowego, a to może nastąpić jedynie wtedy, kiedy zostaną ziemi zwrócone, pod postacią sztucznych nawozów, te ilości koniecznych pożywnych substancyi, które bezpowrotnie zostały stracone, wraz ze sprzedanem ziarnem i innemi produktami. Sztuczne nawozy mają jeszcze tę zaletę, że wnoszą w glebę potrzebne składni-

w łatwo przyswajalnej formie. Jest to ważne z tego powodu, że wydajność gleby zależną jest nie od ilości zawartych w niej składników, lecz więcej od formy pod jaką one występują.

Wobec tego badanie gleby jedynie pod względem ilości zawartych w niej niezbędnych dla roślin składników, nie daje nam jeszcze wyobrażenia o jej wydajności, o której możemy wnioskować dopiero po oznaczeniu ilości łatwo przyswajalnych składników, i tu trafiamy jeszcze na jedno ograniczenie, zawarte w prawie Liebiga: „Wydajność gleby jest proporcyonalną do składnika zawartego w najmniejszej ilości w glebie.“

Ze względu na to, że nie każda gleba ma ten sam skład chemiczny, a także ponieważ rozmaite rośliny zużywają niejednakowe ilości pojedyńczych składników, powinno się najpierw zapomocą należytych doświadczeń znaleźć wskazówki, który ze składników w danym wypadku jest najpotrzebniejszy. Na pewno jedynie to twierdzić możemy, że przy właściwem stosowaniu sztucznych nawozów plon istotnie się zwiększa, a prócz tego umożliwia się dalszą kulturę naszych pól.

Sztuczne nawozy możemy podzielić na nawozy: fosforowe, azotowe, potasowe, wreszcie nawozy mieszane.

N a w o z y f o s f o r o w e. Jako materyał do wytwarzania nawozów fosforowych, służą ciała, zawierające fosforan wapnia, a mianowicie: fosforyty, koprolity, odpadki węgla kostnego (spodyum zużyte), odpadki kości, kości spopielone, żuzle Thomasa i guano fosforanowe.

Ponieważ fosforan wapnia, zawarty w tych ciałach jest w wodzie nierozpuszczalny, więc jako taki nie może być wchłaniany przez korzenie roślin; trzeba go zatem przeprowadzić w stan rozpuszczalny. Dochodzimy do tego przez rozłożenie fosforanów wapnia kwasem siarkowym (2 cząsteczki kwasu siarkowego na jedną cząsteczkę fosforanów) jednocześnie powstaje gips (siarczan wapnia) i fosforan jednowapniowy.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2O = 2CaSO_4 . 2H_2O + CaH_4(PO_4)_2 . H_2O.$$

Mieszanina tych dwóch związków nosi nazwę superfosfatów.

Z fosforanów naturalnych, służących do fabrykacyi superfosfatu, szczególniej zasługują na uwagę fosforyty z Florydy z przeciętną zawartością 80% $Ca_3P_2O_8$ i niewielką ilością fluorku wapnia i fosforany z Estramadury. Niemieckie fosforyty z doliny rzeki Lahn zawierają dużo żelaza i dlatego posiadają małą wartość. U nas do fabrykacyi nawozów fosforowych używają się wyłącznie koprolity tak zwane podolskie. Są to, według przypuszczeń, skamieniałe odchody zwierząt. Znajdują się one w pokładach kredowych, pod białą kredą, gdzie tworzą tak zwane obszerne gniazda, składające się z pojedyńczych kul, średnicy od 1 cm do 18. Są przytem dosyć prawidłowo kuliste lub też kuliste z silnem spłaszczeniem, koloru czarnego lub ciemno-siwego o powierzchni gładkiej; są one dosyć kruche, przy uderzeniu koprolitem o koprolit pękają i wtedy daje się zauważyć budowa promienista od środka do powierzchni kuli. Środek często utworzony jest z kryształów szpatu wapiennego $CaCO_3$. Główną dostarczycielką koprolitów dla Królestwa jest gubernia Podolska, znajdują się jednak i w Półtawskiej i w Mohylowskiej. Wogóle można przyjąć, że cała przestrzeń od Dniestru aż do Wołgi, wynosząca około 21 milionów

[1]) Jeżeli na zasadzie badań zostało stwierdzone, że gleba zawiera w formie łatwo przyswajalnej 0,4% K_2O, 0,085—0,1% P_2O_5 i 0,1% N, to nie można jej uważać za dostatecznie wynawożoną; przy większych ilościach nawożenie nie opłaca się, a przy niższej zawartości, rola powinna być zaliczona do silnie wyczerpanych.

hektarów. t. j. 33,416.000 morgów, obfituje w pokłady fosforytów i koprolitów. Pokłady te są tak bogate, że nie tylko wystarczą na wszystkie potrzeby Rosyi, ale nawet mogą pokryć wszystkie zapotrzebowania całej Europy.

Przeciętny skład chemiczny koprolitów waha się koło następujących cyfr:

75,73% $Ca_3P_2O_8$ (fosforanu trójwapniowego),
2,73% wody i substancyi organicznych,
8,99% $CaCO_3$ (węglanu wapnia),
6,95% nierozpuszczalnych części,
2,67% Fe_2O_3. Al_2O_3 (tlenku żelazowego i glinowego),
2,71% CaO (wapna),
0,22% Fl, Cl, Mg.

Rozumie się, że skład ten może podlegać nawet dosyć znacznym wahaniom np.:

I	II	III	IV	V	VI	
74,35%	74,66%	75.78%	76,38%	77,54%	77,85%	$Ca_3(PO_4)_2$.
2,80„	2,44„	2,53„	2,65„	2,20„	2,34„	Fe_2O_3. Al_2O_3.
11,08„	7,63„	7,27„	9,33„	11,70„	9,46„	$CaCO_3$.

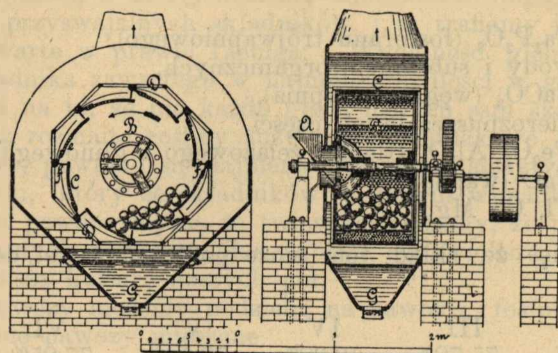
Z powyższych cyfr widzimy, że zawartość fosforanu trójwapniowego waha się o 3,54%, tlenku żelazowego i glinowego o 0,50%, węglanu wapnia o 4,43%. Fosforyty i koprolity nie nadają się do fabrykacyi superfosfatu w swym naturalnym stanie. Trzeba je sproszkować, przyczem przechodzą one przez dwie operacye: tłuczenie na drobne kawałki w gniotownikach, w których koprolity, fosforyty i t. d. dostają się pomiędzy dwie szczęki z lanej stali, jedną stałą, a drugą ruchomą i tu zostają pogniecione na kawałki, wielkości orzechów włoskich (p. ryc. 14, 15, 16). Kawałki te dostają się za pomocą elewatorów do młynów kulowych, składających się z bębnów ze stali lanej, opancerzonych płytkami stalowemi, na które nakładane są jeszcze dwie warstwy sit różnej gęstości, a na wierzch na nie sito № 60 według Kahla. Bębny te zawierają kule ze stali lanej i obracają się około swej poziomej osi, wskutek czego kawałki koprolitów zostają potłuczone na mąkę koprolitową. Miałkość jej dochodzi na sicie № 70 według Kahla od 99,0 do 99,5% (ryc. 107). Ładowanie młyna odbywa się przez boczny otwór. Mąka koprolitowa odbierana jest w worki, wypełniane do oznaczonej stałej wagi, następnie podnoszone elewatorem na pomost, znajdujący się nad mieszadłami mechanicznemi. Są to naczynia żelazne, lane, w formie kadzi z mechanicznem mieszadłem wewnątrz, obracającem się około pionowej osi.

Pewna ilość mąki koprolitowej zależna od wielkości mieszadła, odpowiadająca jednemu nabojowi zostaje spuszczona rynną do mieszadła, do którego przed chwilą wpuszczono część kwasu siarkowego 50 do 54° Bé. Ilość kwasu siarkowego musi być ściśle obliczoną według danych analiz na jeden nabój mąki koprolitowej. Ilość ta zostaje albo odważona, albo odmierzona.

Napuszczanie kwasu i wsypywanie mąki koprolitowej powinno być jednocześnie ukończone, poczem mieszanie trwa jeszcze nie dłużej jak jedną minutę i zaraz za pomocą specyalnego urządzenia zostaje opuszczony czop, zamykający mieszadło z dołu; wtedy gęstawa masa ścieka do tak zwanej piwnicy superfosfatowej (ryc. 108), gdzie następuje dalszy przebieg

reakcyi, to jest ostateczne rozłożenie fosforanów, węglanów, fluorków i t. d, hydratyzacya gipsu i częściowe wyparowanie wody, zależne, rozumie się, od ciepła wytworzonego przez reakcyę. Gęsta, lecz na wpółpłynna do

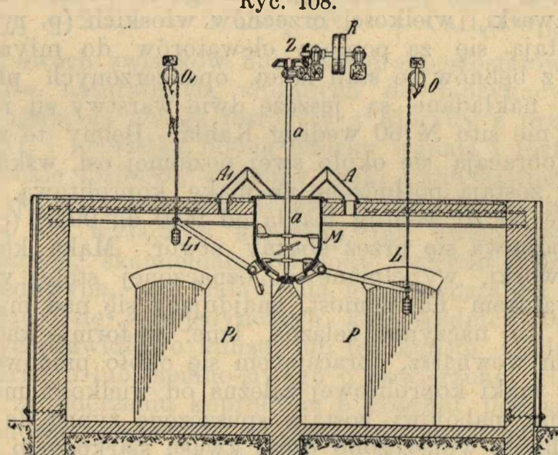
Ryc. 107.



Młyn kulowy. *C* ściany bębna dziurkowane, składające się z płyt poszczególnych *e*, *f* łączniki sitowe, *A* lej do ładowania, *D* bęben sitowy, *G* wylot do wyładowywania.

tej pory masa, przechodzi w stan stały, a wydzielanie się bezwodnika węglowego i innych gazów powoduje, że superfosfat nie przedstawia zbitej masy, lecz przeciwnie, po przełamaniu kawałków, wygląda dziurkowato, jak dobrze wypieczony chleb.

Ryc. 108.



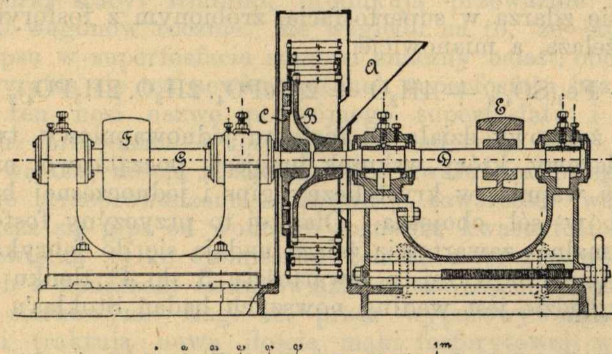
Maszyna komorowa Lorenz'a. *M* naczynie z żelaza lanego z mieszadłem, *a* oś mieszadła, *z* koła zębate, *R* koło pasowe, *p*, p_1 komory, *L*, L_1 dźwignie z łańcuchami do zamykania naczynia żelaznego, *O*, O_1 krążki, *A*, A_1 rury wyciągowe z drzewa do gazów.

Powstający, przy fabrykacyi superfosfatu, kwas fluorowodorowy i fluorek krzemu, powinny być obowiązkowo wyciągane z piwnic i przepuszczane przez wieżę kondensacyjną. Najczęściej po 24—36 godzinach

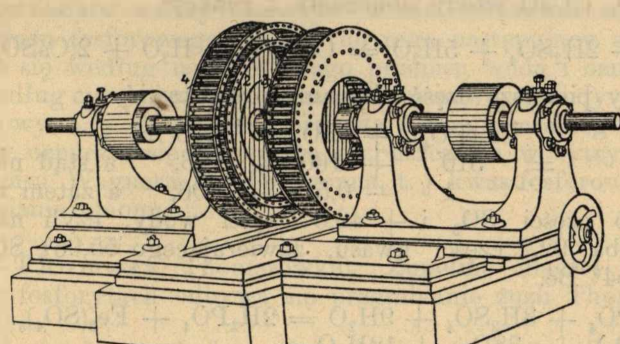
stania otwierają piwnicę i superfosfat, zawierający przeważnie od 15 do 17% wody przechodzi przez proces suszenia. Rozmaite są metody suszenia superfosfatu. Jedne zasadzają się na suszeniu go za pomocą gorących gazów (120° C) otrzymywanych podczas spalania węgla, przy zastosowaniu suszonego superfosfatu.

Inne znów stosują w tym celu ruch gorącego powietrza, jak to czyni metoda wentylacyjna Lorenza. Wysuszony superfosfat nie powinien zawierać więcej jak 9—10% wody. Po wysuszeniu superfosfat musi przejść

Ryc. 109.



Ryc. 110.



Dezintegrator Carr'a. *a* lej do ładowania, *B*, *C* bębny koncentryczne, zaopatrzone w szeregi sztabek żelaznych (1, 2, 3, 4), *E*, *F* koła pasowe, *D*, *G* osie poziome.

jeszcze przez jednę operacyę t. j. rozdrabnianie, które odbywa się za pomocą desintegratorów (ryc. 109 i 110) lub też gniotowników walcowych i sztyftowych, stamtąd idzie na sita, z których schodzi już jako gotowy materyał handlowy.

W ten sam sposób przerabiają się fosforyty i fosforany guanowe. Sam przebieg reakcyi przedstawia się jak następuje: z początku zostaje rozłożona część fosforanu trójwapniowego, jednocześnie tworzy się gips:

$$3Ca_3(PO_4)_2 + 6H_2SO_4 + 12H_2O = 4H_3(PO_4)_2 + 6(CaSO_4 . 2H_2O),$$

powstający przy powyższej reakcyi nie związany kwas fosforowy powoli rozkłada dalszą część fosforanu trójwapniowego:

$$4H_3PO_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O = 3[CaH_4(PO_4).\ H_2O].$$

Gdyby użyto zamało kwasu siarkowego, pozostały nierozłożony fosforan trójwapniowy działałby na jednozasadowy fosforan przeistaczając go w dwuzasadowy fosforan. Miałoby tu miejsce zjawisko, zwane uwsteсznieniem superfosfatu, to jest zmniejszanie się ilości rozpuszczalnego w wodzie kwasu fosforowego (właściwie fosforanu jednowapniowego i przechodzenie w nierozpuszczalny w wodzie fosforan dwuwapniowy.

To samo się zdarza w superfosfacie, zrobionym z fosforytów, zawierających dużo żelaza, a mianowicie:

$$3CaH_4(PO_4)_2 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O = 2(FePO_4.\ 2H_2O.\ 2H_3PO_4)_2 + 3CaSO_4,$$

to jest siarczan żelazowy działa na fosforan jednowapniowy, tworząc kwaśny fosforan żelazowy, który wskutek przejścia początkowo nie krystalicznego siarczanu wapnia, w krystaliczny gips i jednoczesnej hydratyzacyi sam przechodzi w sól obojętną. Dla tej to przyczyny fosforany tylko z pewną maksymalną zawartością żelaza nadają się do fabrykacyi superfosfatu mianowicie: najwyżej z zawartością 3 do 4% tlenku żelazowego. Glin w tym względzie jest według nowszych badań Stoklas'a i Schucht'a nieszkodliwy.

Ażeby wyliczyć ilość kwasu potrzebną do rozłożenia danego fosforanu i zrobienia z niego superfosfatu trzeba przedewszystkiem mieć dokładną jego analizę, a przynajmniej wiedzieć zawartość $Ca_3(PO_4)_2$. $FePO_4$ i $AlPO_4$; $CaCO_3$ i CaO wtedy obliczamy z reakcyi

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 + 5H_2O = CaH_4(PO_4).\ H_2O + 2(CaSO_4.\ 2H_2O).$$

inaczej możemy pierwszą część równania przedstawić.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2SO_3 + 7H_2O =$$
$$= 310 + 160 + 126,$$ a stąd na
$$1 - 0{,}51 + 0{,}406,$$ a zatem na 100 części $Ca_3(PO_4)_2$ 51,5 części SO_3 i + 40,6 części wody, czyli na 100 części $Ca_3(PO_4)_2$ trzeba 92,2 części kwasu, zawierającego 55,96% SO_3 t. j. 92,2 części kwasu 54° Bé.

Również $2FePO_4 + 3H_2SO_4 + 9H_2O = 2H_3PO_4 + Fe_2(SO_4)_3.\ 9H_2O$
$$Fe_2(PO_4)_2 + 3SO_3 + 12H_2O$$
$$302 + 240 + 216$$
$$1 - 0{,}795 + 0{,}715,$$ stąd na 100 części $Fe_2(PO_4)_2$ —79,5 części SO_3 i 71,5 części H_2O, zatem 151 części kwasu zawiera 52,65% SO_3, t. j. 151 części kwasu 51,4° Bé, czyli 142,2 części kwasu 54,1° Bé.

Wreszcie $CaCO_3 + H_2SO_4 + H_2O = CaSO_4.\ 2H_2O + CO_2$, czyli
$$CaO.CO_2 + SO_3 + 2H_2O$$
$$100 + 80 + 36$$
$$1 - 0{,}80 + 0{,}36,$$ czyli na 100 części $CaCO_3$ potrzeba 116 części kwasu siarkowego, zawierającego 68,98 SO_3, t. j. 116 części kwasu 63,2° Bé = 148,0 części kwasu 54° Bé.

Schucht podaje tablicę mnożników t. j. liczb przez które trzeba pomnożyć procentowe zawartości oddzielnych składników w fosforytach i koprolitach, ażeby otrzymać ilość SO_3 bezwodnika siarkowego, potrze-

bnego do ich rozłożenia, np. dla $Ca_3(PO_4)_2$ 0,516; dla $Mg_3(PO_4)_2$ 0,612; dla MgO 1,333; dla $AlPO_4$ 0,984, dla $FePO_4$ 0,795; dla $CaCO_3$ 0,800; dla $MgCO_3$ 0,952, dla $CaCl_2$ 0,721, dla $MgCl_2$ 0,842, dla $CaFl_2$ 1,026, dla CaO 1,429.

Fabryki produkują zwykle superfosfat, zawierający od 14 do 18% kwasu fosforowego rozpuszczalnego w wodzie, bądź pod postacią wolnego kwasu, bądź też pod postacią fosforanu jednowapniowego.

Istnieją w Królestwie cztery fabryki nawozów sztucznych: najstarsza i największa w Łowiczu „Towarzystwo Łowickie", druga w Strzemieszycach „Strzemieszyce", trzecia „Kieleckie Towarzystwo" w Kielcach, czwarta „Rędziny" przy stacyi Rudniki, produkują przeważnie 16% superfosfat w ilości 3000 wagonów rocznie. Ze względu na to, że stosunkowo duża zawartość gipsu w superfosfacie stanowi znaczny balast, obciążający koszta przewozu, wyrabia się też pewien gatunek superfosfatu bez tej domieszki. Superfosfat ten nosi nazwę podwójnego superfosfatu i otrzymuje się w Niemczech, przeważnie z fosforytów z nad rzeki Lahn. Fosforyty te traktuje się większą ilością rozcieńczonego kwasu siarkowego, aniżeli ilość potrzebna do przeprowadzenia całkowitej zawartości wapnia w gipsie poczem odsącza się gips od wodnego roztworu kwasu fosforowego, zawierającego niewielką tylko domieszkę żelaza, a to z powodu, że zawarte w fosforytach z nad rzeki Lahn związki żelaza, są nierozpuszczalne w słabym kwasie siarkowym. Ługi te, przez wyparowywanie zgęszczają się do 40^0 Bé i traktują nową ilością mąki fosforytowej, w takim stosunku, ażeby otrzymać fosforan jednowapniowy. Otrzymany w ten sposób wysuszony i sproszkowany superfosfat wykazuje zawartość 40—50% rozpuszczalnego w wodzie kwasu fosforowego. Ażeby ocenić wartość jakiegokolwiek superfosfatu, należy oznaczyć w nim zawartość rozpuszczalnego w wodzie kwasu fosforowego. Służy do tego następujący sposób: superfosfat ługuje się według ustanowionego przepisu wodą i oznacza się kwas fosforowy według cytrynianowej lub molibdenianowej metody. Uwsteczniony kwas fosforowy t. j. ilość, która przeszła z rozpuszczalnego stanu w nierozpuszczalny oznacza się zapomocą rozpuszczania w cytrynianie amonu, według przepisu Wagnera lub Petermana, t. j. kwas fosforowy rozpuszczalny w cytrynianie amonu.

Żuzle Thomasa (Thomasówka). Zupełnie inaczej aniżeli jest to opisane przy fosforytach odbywa się przerabianie żuzli Thomasa na nawóz sztuczny.

W żuzlach, kwas fosforowy znajduje się w formie związku, choć nierozpuszczalnego w wodzie, jednakże łatwo przyswajalnego; być może w postaci podwójnej soli fosforanu i krzemianu wapnia:

$$3CaOP_2O_5 + 2CaOSiO_2.$$

Mniej więcej 70 do 80% ogólnej zawartości kwasu fosforowego rozpuszcza się w cytrynianie amonu Wagnera. Z tego to względu, jak również i z powodu znacznej zawartości wapna nie rozkłada się żuzli kwasem siarkowym, ażeby otrzymać z nich nawóz sztuczny; wystarcza w tym przypadku miałkie zmielenie ich. Odbywa się ten proces w tak zwanych młynach kulowych (ryc. 107), składających się z bębnów z twardej lanej stali, obracających się naokoło swej poziomej osi. W młynach tych kawałki żuzli zostają sproszkowane przez uderzenia, spadających kul

ze stali lanej. Dzięki odpowiedniemu ułożeniu metalowych sit na bębnie, sproszkowany materyał, stale wysypuje się do worków.

Mielony żuzel Thomasa znajduje się w handlu pod nazwą Thomasówki i nadaje się szczególniej do nawożenia pól kwaśnych. Ocenianie wartości żuzli zasadza się na oznaczeniu zawartości rozpuszczalnego w 2%-ym kwasie cytrynowym, kwasu fosforowego i miałkości żuzla. W tym celu przesiewa się go przez sito Kahla № 100. Miałkość powinna wynosić najmniej 75%.

N a w o z y a z o t o w e. Najważniejszym nawozem azotowym jest saletra chilijska, użycie której w samych tylko Niemczech dochodzi do olbrzymiej ilości, bo do 350.000 ton rocznie. Równie duże zastosowanie jako nawóz azotowy ma siarczan amonu otrzymywany z wody smołowej w fabrykach gazowych i koksowniach.

Od dłuższego już czasu starano się znaleźć sposób zużytkowania azotu powietrza do wytwarzania związków azotowych, lecz dopiero w najnowszych czasach próby te zostały uwieńczone pomyślnym skutkiem.

Mianowicie: znaleziono, że jeżeli powietrze pozbawić przeważnej części zawartego w nim tlenu, przepuszczając je nad rozgrzaną do czerwoności miedzią, a następnie wdmuchiwać je w roztopiony węglik wapnia, to otrzymuje się cyanek wapnia, zawierający w stanie czystym 35% azotu. Produkt ten oczyszczony, ma wygląd białych kryształów rozpuszczalnych w wodzie, nieoczyszczony zaś przedstawia się jako czarna masa z domieszką węgla i wapna. Pod działaniem przegrzanej pary wodnej cyanek wapnia rozkłada się bardzo łatwo i cała ilość zawartego w nim azotu, przechodzi w amoniak, z tego zaś ostatniego można otrzymać siarczan amonu.

Sposób ten znalazł praktyczne zastosowanie, a mianowicie w Berlinie zawiązało się towarzystwo, którego głównymi przedstawicielami są Siemens i Halske. Towarzystwo to ma wytwarzać siarczan amonu według powyższego sposobu.

Należy jednak zaznaczyć, że azot w formie siarczanu amonu bywa trudniej zużytkowywany przez rośliny i musi być przedtem przeprowadzony w azotany zapomocą działania fermentów saletrzanych.

Nawet odpadki organiczne zawierające azot, jako to: wysuszona krew, róg mielony, pył wełny, mają wartość nawozową, ze względu na dostarczany roli azot, o ile jednocześnie rola otrzyma nawóz wapienny.

Specyalne nawożenie azotowe zasadza się na tem, że w jesieni, po żniwach zasiewa się rośliny łatwo asymilujące azot z powietrza, a więc koniczyny, łubiny, które po pewnym okresie wegetacyi przyorywują się. Rośliny te rozkładają się wówczas i dostarczają ziemi azotu. W przypadkowym braku bakteryj korzeniowych, ułatwiających strąkowym pochłanianie azotu, można skutecznie zaradzić, przez zastosowanie kultury tych bakteryi czyli tak zwanej nitraginy.

N a w o z y p o t a s o w e. Na pola piasczyste, ubogie zwykle w potas, używa się jako nawóz sole potasowe, zwłaszcza pod koniczyny, tytoń, zboże i buraki.

Jako nawóz potasowy służą sole stassfurckie jako to: karnalit ($KCl+MgCl_2+6H_2O$) z zawartością 9% K_2O i kainit ($KCl+MgSO_4+3H_2O$) z zawartością 10—14% K_2O i chlorek potasu z zawartością 50% K_2O. Ażeby uniknąć nagromadzenia chloru w roli używa się także siarczanu potasu i podwójną sól siarczanu potasu i magnezu.

Nawozy mieszane. Z liczby nawozów mieszanych dużą wartość posiada nawóz kostny, dalej guano mięsne i guano z odchodów.

Nawóz kostny, o wysokiej wartości nawozowej otrzymuje się przez sproszkowanie kości odtłuszczonych zapomocą benzyny. Nawóz ten zawiera dużo azotu (z substancyi chrząstkowej, a również i kwas fosforowy, chociaż nie w rozpuszczalnej w wodzie, jednak w formie łatwo przyswajalnej. Do tej kategoryi nawozów należą jeszcze spotykane w handlu:

1) Mączka kostna surowa, zawierająca 14—15% kwasu fosforowego i 3—5% azotu.

2) Odtłuszczona mąka kostna, zawierająca 10—22% kwasu fosforowego i 4—5% azotu.

3) Parowana mączka kostna 22—25% kwasu fosforowego i 3—4% azotu.

4) Odklejona mączka kostna 27—31% kwasu fosforowego i 1—2% azotu.

Często kości bywają jeszcze w ten sposób przerabiane, że przez ogrzewanie z wodą wyciąga się z nich klej, a sproszkowana pozostałość rozkłada się kwasem siarkowym.

Guano mięsne. Guano mięsne otrzymuje się według metody Podewils'a z padliny zwierząt i nieużytecznych odpadków z rzeźni. Produkty te poddaje się w cylindrach żelaznych o podwójnych ściankach, działaniu pary wodnej pod ciśnieniem ośmiu atmosfer, przyczem tłuszcz wytapia się, substancya muskułów przechodzi w roztwór, a z kości jednocześnie wyciąga się tłuszcz.

Po oddzieleniu tłuszczu wyparowywa się roztwór wodny do sucha w aparatach próżniowych. Sproszkowana pozostałość zawiera 6% P_2O_5 i 8% N. Guano z odchodów lub pudreta otrzymuje się według Podevils'a przez wyparowywanie, pod zmniejszonem ciśnieniem stałych odchodów, zakwaszonych niewielką ilością kwasu siarkowego. Zawartość pudrety wynosi 3% potasu, 3% kwasu fosforowego i 7% azotu.

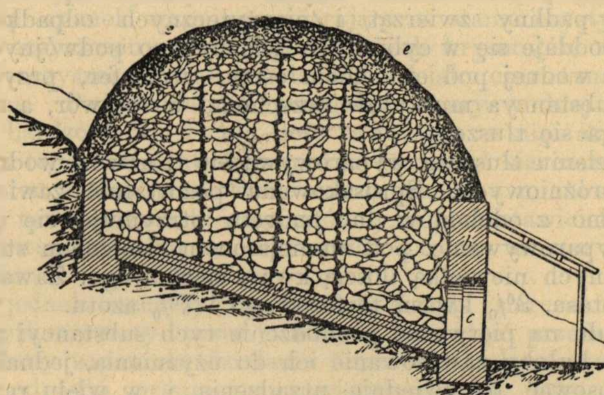
Ze względu na pierwotne pochodzenie tych substancyi z roli, najracyonalniejszem byłoby zastosowanie ich do użyźniania, jednak nie wszędzie dają się zastosować odpowiednie urządzenia i w wielu razach warunki hygieniczne zmuszają do spuszczania odchodów bezpośrednio do rzek lub morza.

Wielki przemysł chemiczny.

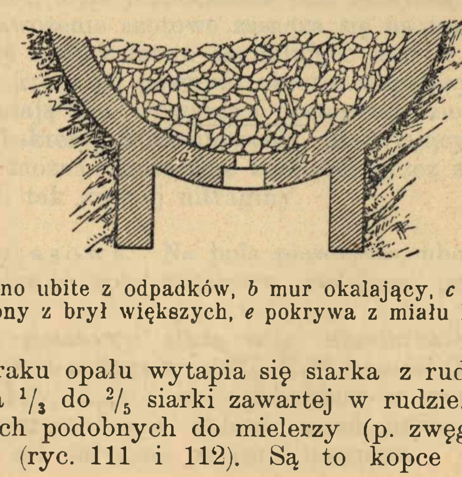
Siarka.

1. Siarka rodzima. Najdawniejsze i najbogatsze pokłady rudy siarkowej znajdują się w Sycylii w pokładach trzeciorzędowych z marglem i gipsem, o średniej zawartości 20% siarki, wyjątkowo do 30%. Z powo-

Ryc. 111.



Ryc. 112.



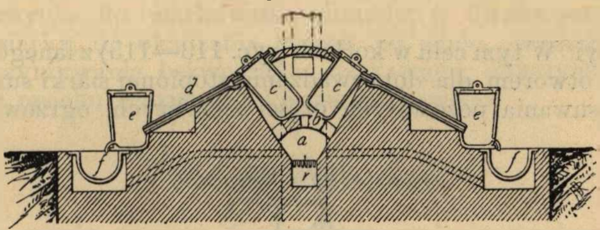
„Calcarone". *a* dno ubite z odpadków, *b* mur okalający, *c* upust, *d* szyb ciągowy, utworzony z brył większych, *e* pokrywa z miału lub gliny.

du miejscowego braku opału wytapia się siarka z rudy ciepłem wytworzonem ze spalenia $^1/_3$ do $^2/_5$ siarki zawartej w rudzie. Wytapianie dokonywa się w kopcach podobnych do mielerzy (p. zwęglanie drzewa) zwanych „Calcarone" (ryc. 111 i 112). Są to kopce półkoliste, o lekko

pochyłem dnie, na którem układają się kawały rudy, największe w środku, ku zewnątrz coraz mniejsze, pozostawiając kanały dla przepływu powietrza potrzebnego do palenia się siarki. Kopiec okłada się ziemią. Calcarone bywa od 150 do 1200 m³ objętości. Przy większych instalacyach ustawiają się calcarone pierścieniowato—jak piece do palenia cegły. Spływająca po pochyłem dnie stopiona siarka po skrzepnięciu w formach równoległościennych tworzy tak zwaną siarkę surową, która względnie do zawartości materyi obcych ($^1/_2$ do 5%) i barwy od jasno żółtej do brunatnej ma w handlu różną cenę. Roczna produkcya Sycylii wynosi około $^1/_2$ miliona ton.

Oprócz Sycylii dobywają siarkę w Japonii, Stanach Zjednoczonych, Chinach, a także na Kaukazie i t. d. W Królestwie znajdowano rudę siarkową wychodzącą na powierzchnię ziemi z gipsem i marglem w wielu miejscowościach między Staszowem i Miechowem. Głębszych poszukiwań nie czyniono. Exploatowano tylko, od końca 18-go stulecia, kopalnie w Czarkowach nad Nidą. Ruda tamtejsza zawiera 10—20%, średnio 14—16% siarki. Początkowo odpędzano z niej siarkę w kotłach żelaznych lanych ogrzewanych drzewem, potem wytapiano w kotłach z blachy żelaznej parą o czterech atmosferach ciśnienia. Próbowano także wyciągać

Ryc. 113.



Doppioni. *a* palenisko, *b* sklepienie, na którem opiera się 8 retort z żelaza lanego, *c* zaopatrzonych w nasadki, *d* skraplacze, *e*, *f* kotły do topienia i lania siarki w laski.

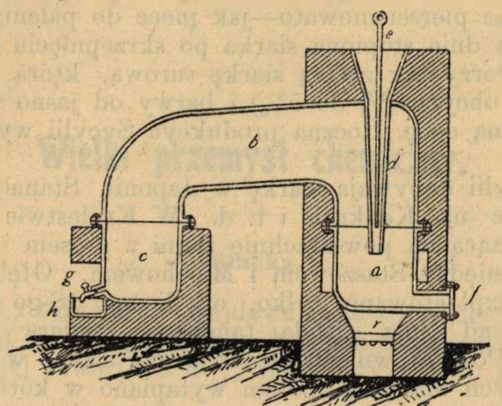
siarczkiem węgla, w ostatnich zaś czasach wytapiano jak w Sycylii—w calcarone. Rezultaty nie odpowiadały oczekiwaniom. Formacya zawierająca możliwe pokłady siarki, przechodzi z Królestwa do sąsiedniej Galicyi i ukazuje się znowu na pruskim Szląsku w Kokoszycach, gdzie nawet czyniono próbę dobywania siarki. W Swoszowicach pod Krakowem dobywano siarkę na rachunek rządu austryackiego. Początkowo odpędzano ją z retort żelaznych, następnie ekstrachowano siarczkiem węgla otrzymywanym na miejscu, sposobem wprowadzonym przez ówczesnego dyrektora Swoszowic p. Mrowca. Kopalnia obecnie nieczynna.

2. **Siarka w połączeniach** z żelazem, miedzią, cynkiem w pirytach i blendzie cynkowej, z ołowiem w galenie, a także w formie siarczanów wapnia i baru, znajduje się obficie w naturze; związki te jednak nie nadają się do przemysłowego jej dobywania.

3. **Siarka jako produkt uboczny** otrzymuje się w znacznych ilościach i to bardzo czysta, przy wyrobie sody metodą Leblanca. Część siarki zawartej w węglu kamiennym użytym do wyrobu gazu oświetlającego, zbiera się podczas jego oczyszczania w tak zwanej masie Laminga, z której bez poprzedniego oddzielenia spala się siarkę dla otrzymania kwasu siarkowego.

Siarka otrzymana z rud lub resztek sodowych stanowi tak zwaną siarkę surową. Dla oczyszczenia jej od możliwych zanieczyszczeń poddaje

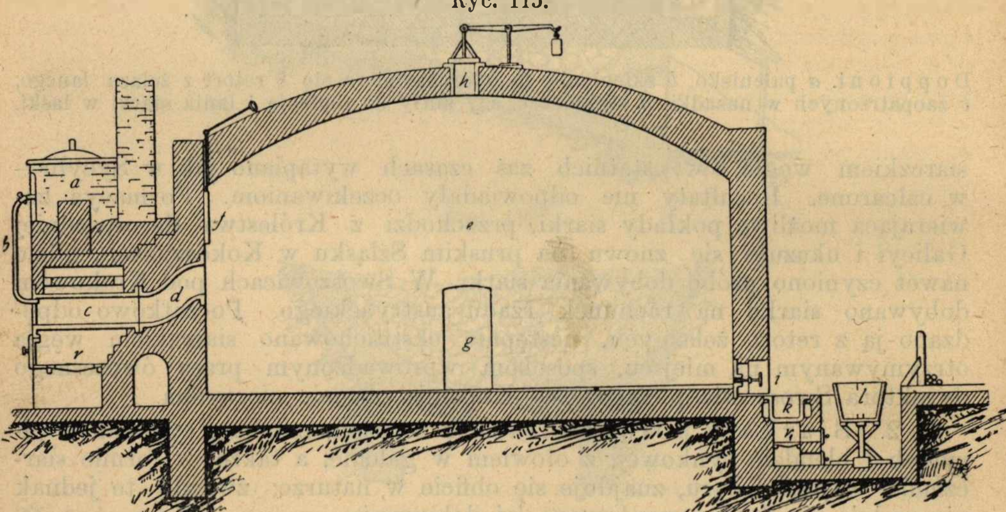
Ryc. 114.



Aparat niemiecki do destylacyi siarki. *a* kocioł, *c* skroplacz, połączony z *a* zapomocą kolanka *b*, wpust siarki *d*, regulowany zapomocą drążka *e*; *f* otwór do wyładowywania resztek, *h* odbieralnik do siarki rafinowanej.

się ją destylacyi W tym celu w kotłach (ryc. 113—115) z lanego żelaza opatrzonych u góry otworem dla doprowadzania stopionej siarki surowej i drugim u dołu dla usuwania pozostałych części ziemistych, ogrzewa się siarkę do

Ryc. 115.



Aparat destylacyjny Lamy'ego. *a* kocioł do topienia siarki, *b* wpust do retorty *c*, *d* nasadka do odprowadzania pary siarki, *e* komora kondensacyjna, *f* zasuwa, *g* drzwi do usuwania kwiatu siarkowego, *h* wentyl, *e* zawieradło, *k* kocioł do siarki destylowanej i topionej, *l* przyrząd do odlewania lasek siarki, *r*, r_1 ruszty.

wrzenia (448° C), utworzoną parę siarki przeprowadza przez przedłużoną pokrywę kotła (hełm) do obszernej murowanej komory, opatrzonej u góry

klapą bezpieczeństwa na wypadek zapalenia się pary siarki w powietrzu komory. Zamykany otwór boczny służy do oczyszczania komory i wybierania z niej siarki. Dno komory stanowi wanna z blachy żelaznej, która od spodu może być ogrzaną dla łatwiejszego stopienia siarki. Wentyl w dolnej części wanny służy do upuszczania stopionej siarki w podstawione formy. Objętość komory wynosi 100 do 600 m^3. Przy powolnie prowadzonej destylacyi siarka osiada na ścianach i dnie komory w formie delikatnego proszku, który po przesianiu daje kwiat siarczany. Przy szybszej destylacyi komora się zagrzewa, siarka w niej stapia, zbierając w wannie, skąd po otworzeniu wentyla spuszcza w formy żelazne lub drewniane dla otrzymania pożądanej w handlu formy lasek. Siarka taka zowie się rafinowaną. Rafinowanie siarki dokonywują przeważnie w Marsylii. 1 m^3 komory daje na dobę 10—22 kg siarki rafinowanej lub 3,5 do 4 kg kwiatu siarczanego. Węgla wychodzi 22 do 30 kg na 100 kg siarki. Strata siarki 2 do 4%.

Siarka jest koloru żółtego, krucha, c. wł. 1,98—2,06. Topi się w 113° C, wre w 448°. Ogrzana do 230° C i szybko ostudzona staje się plastyczną i może służyć do odcisków, które po kilku dniach twardnieją. Nierozpuszczalna w wodzie, bardzo mało w alkoholu i eterze, łatwo w siarczku węgla (CS_2) i chlorku siarki (S_2Cl_2) na gorąco w olejach. Używa się po subtelnem sproszkowaniu (w części jako kwiat) do opylania krzewów winnych, do siarkowania chmielu, w formie sznurów lub taśm napawanych siarką, do okadzania beczek po winie, wulkanizowania kauczuku, do otrzymywania bezwodnika siarkawego, siarczynów i tiosiarczynów, wreszcie prochu czarnego i kwasu siarkowego.

Siarczek węgla (CS_2).

Siarczek węgla tworzy się podczas spalania węgla w parze siarki. Aparat do otrzymania go stanowi cylinder grubościenny z żelaza lanego, stojący w piecu, ogrzewającym go do czerwoności. Jeden otwór u góry służy do napełniania cylindra węglem, drugi do odprowadzania pary tworzącego się siarczku węgla. Otworem u dołu doprowadza się co kilka minut siarkę. Parę utworzonego siarczku węgla wprowadza się do szeregu chłodnic z blachy cynkowej oziębianych wodą, gdzie się nieczysty siarczek węgla skrapla. Przemywa się go mlekiem wapiennem, roztworem octanu ołowiu i wreszcie przepędza parą nad czystym olejem (ryc. 116 i 117).

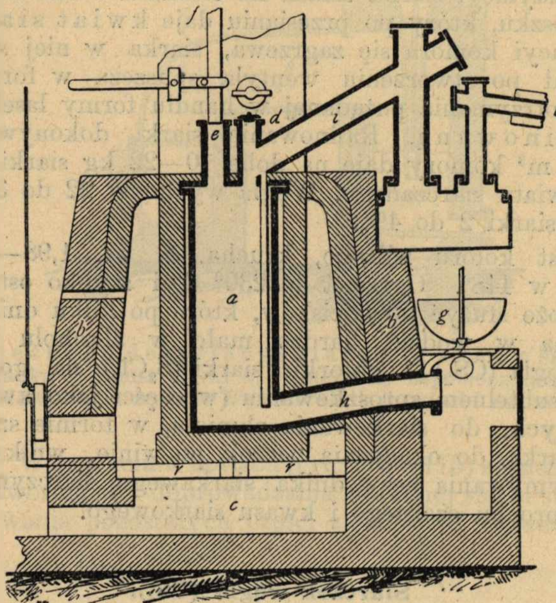
Płyn bezbarwny, mocno załamujący światło. Ciężar wł. 1,269, wre w 46,5° C, zapala się na powietrzu w 170° C. Chemicznie czysty, zapachem przypomina chloroform, zwykły, handlowy ma woń odrażającą. Miesza się we wszelkich stosunkach z bezwodnym alkoholem, eterem, tłustemi i lotnemi olejami. Rozpuszcza tłuszcze, wosk, żywice, kauczuk, siarkę, jod, fosfor, alkaloidy i dla tego służy do wyciągania wielu z tych ciał. Z nasyconym roztworem (wodzianu potasowego) w alkoholu daje blaszkowate kryształki ksantogenianu potasowego, które po opłukaniu eterem dają materyał używany jako środek do wytępienia filoksery winnej.

Czas jakiś otrzymywano znaczne ilości siarczku węgla w Swoszowicach na sprzedaż i do wyciągania siarki z rud, podobnie jak i w Czarkowach, a także w Targówku pod Warszawą, gdzie p. Z. Kozietulski probował nim ekstraktować oleje.

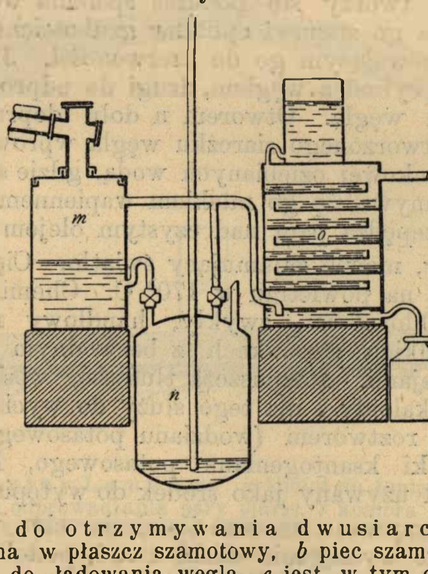
Chlorek siarki (S_2Cl_2).

Otrzymuje się, przepuszczając suchy chlor przez siarkę ogrzaną do 125—130° C. Rozpuszcza z łatwością siarkę i służy do wulkanizowania kauczuku.

Ryc. 116.



Ryc. 117.



Aparat Singera do otrzymywania dwusiarczku węgla. *a* retorta z surowca, zaopatrzona w płaszcz szamotowy, *b* piec szamotowy, *r* ruszt, *c* zbiornik do popiołu, *d* otwór do ładowania węgla, *e* jest w tym czasie złączone nasadką *f*, *g* kocioł do topienia siarki, dostającej się przez *h* do retorty, *i* nasadka do CS_2, połączone ze zbiornikiem, zatrzymującym siarkę, *l* chłodnica, *m* odbieralnik, *n* kocioł tłoczący, *o* oczyszczacz z oleju do gazów skroplonych.

Bezwodnik siarkawy (Dwutlenek siarki, SO_2).

Tworzy się podczas spalania siarki lub siarczków metalicznych w powietrzu. Jeżeli gazy ze spalenia powstałe zawierają zbyt małą zawartość, aby służyć mogły do otrzymywania kwasu siarkowego, to się je przepuszcza przez wieże wypełnione koksem zwilżanym wodą, która rozpuszcza dwutlenek siarki. Roztwór ten po ogrzaniu wydziela czysty gazowy dwutlenek, który po osuszeniu poddaje się ściskaniu w pompach tłoczących przez co skrapla się na płyn zbierany do przesyłki w cylindry stalowe. Bezwodnik siarkawy zwany częstokroć kwasem siarkawym jest w zwykłej temperaturze gazem o przenikliwej woni w wodzie dość łatwo rozpuszczalnym. Skroplony jest bezbarwny. Ciężar wł. 1,43, wre w—10° C i jako taki służy do wytwarzania sztucznego zimna, a w ostatnich czasach do pędzenia maszyn spożytkowujących zużytą parę wodną. W roztworze wodnym ma zastosowanie do bielenia. Jako gaz tworzący się przez spalenie siarki lub siarczków, do wyrobu celulozy siarczynowej, kwasu siarkowego, siarczynów, tiosiarczanów, dezynfekcyi i w cukrownictwie.

Siarczyn sodowy $Na_2SO_3 . 7H_2O$ używany w fotografii i kwaśny siarczyn $NaHSO_3$, służący do usuwania resztek chloru z tkanin tym gazem bielonych (antichlor) do bielenia wełny i jedwabiu, do konserwowania piwa, wina i t. p. otrzymują się przez odpowiednie nasycenie mocnego roztworu sody bezwodnikiem siarkowym i odparowanie roztworu.

Siarczyn wapnia $CaSO_3$ (z nadmiarem SO_2) używany do wyrobu masy papierowej z drzewnika (sulfit celulozy) otrzymuje się w roztworze, przez przepuszczanie gazów zawierających bezwodnik siarkowy przez wapień zwilżany wodą.

Tiosiarczyn sodowy $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ również antichlorem zwany, otrzymuje się z resztek sodowych otrzymanych metodą Leblanca. Siarczek wapnia w nich zawarty pod wpływem utleniającym powietrza, a wielosiarczek pod działaniem bezwodnika siarkawego, zamieniają się na tiosiarczyn wapnia, który w roztworach wodnych z siarczanem sodowym daje nierozpuszczalny siarczan wapnia i tiosiarczyn sodowy. Po wykrystalizowaniu daje duże bezbarwne kryształy używane do niszczenia resztek chloru przy wyrobie papieru, do wyciągania srebra z rud lub produktów chlorek srebra zawierających, w fotografii, do wyrobu cynobru rtęciowego i antymonowego.

Kwas siarkowy H_2SO_4.

Kwas siarkowy znajduje się w naturze w formie siarczanów (gips, szpat ciężki i t. p.) w znacznej ilości. Otrzymuje się przez utlenienie bezwodnika siarkawego tlenem powietrza pod wpływem kwasu azotowego i pary wodnej w izbach ołowianych, lub w wyższej temperaturze wobec platyny gąbczastej lub tlenków metalicznych. Dawniej otrzymywano go przez destylacyę siarczanu żelazowego.

Najdawniejsze wiadomości o kwasie siarkowym siegają siódmego wieku, w którym alchemik Geber wspomina o spirytusie posiadającym roztwarzające własności, otrzymywanym przez destylacyę ałunu i koperwasu, Basilius Valentinus opisuje olej tworzący się podczas wypalania koperwasu z krzemionką (oleum vitrioli) i spalaniu siarki z saletrą (oleum sulphuris). Lefévre i Lamery w 1666 r. wygnani jako protestanci do Anglii przez Ludwika XIV zaczęli tam wyrabiać kwas siarkowy, którego

pierwszą większą fabrykę założył Ward w Richmond pod Londynem 1790 r. Naczynia szklane używane przez Warda, zastąpił Roebuck i Garbett, komorą ołowianą 1796 r. Clément i Desormes zbadali proces naukowo i przeprowadzali go sposobem nieprzerywanym. Następne ulepszenia (Gay Lussac 1827 r., Glower 1859 r.) odnoszą się do konstrukcyi i zwiększenia wydajności. W początkach używano siarkę, jako źródło bezwodnika siarkawego, po podrożeniu jej przez wprowadzenie monopolu w Sycylii 1838 r. pirytu. Pierwszy piec pirytowy skonstruował Perret dla pirytu w kawałach. Maletra zbudował piec dla spalania miału pirytowego. Szkodliwy wpływ dymów z hut przerabiających siarczki metaliczne, wywołał prawa zmuszające fabrykantów do kondensacyi tworzącego się bezwodnika siarkawego na kwas siarkowy. W ostatnich latach ubiegłego stulecia Badeńska fabryka sody i aniliny wprowadziła system kontaktowy.

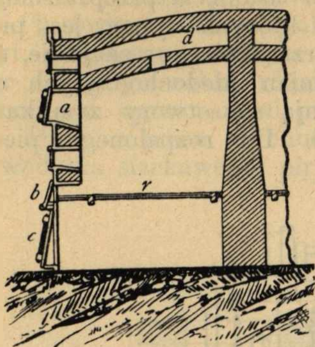
Kwas siarkowy otrzymuje się w komorach (izbach) ołowianych z bezwodnika siarkawego. W handlu bywa: surowy czyli komorowy, to jest taki, jaki się tworzy w komorach o cięż. wł. 1,530—1,560, zawierający 62,5—68,0% H_2SO_4; parowany cięż. wł. 1,710 zawiera 78% H_2SO_4 i stężony cięż. wł. około 1,830 z zawartością 92—96 wyjątkowo 98% H_2SO_4. W fabrykach i w handlu trwa jeszcze zwyczaj mierzenia mocy kwasu areometrem Baumégo. Kwas surowy ma 50—54° Bé, parowany 60° Bé, stężony, zwany częstokroć angielskim (witryolej) 66° Bé. Ten ostatni z powodu małych różnic w ciężarze właściwym oznacza się procentowością kwasu; kwas np. 96% znaczy, że zawiera on 96% monohydratu H_2SO_4.

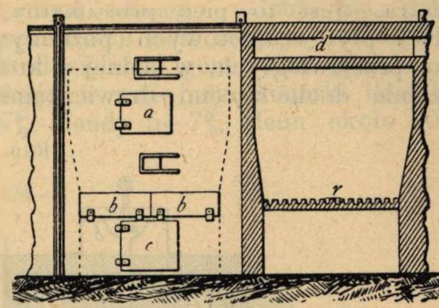
Bezwodnik siarkawy, z którego otrzymuje się kwas siarkowy, wytwarza się przez spalenie w powietrzu siarki, pirytów, blendy cynkowej i masy Laminga.

Siarka służy obecnie tylko do wyrobu kwasu bardzo czystego lub w wyjątkowych miejscowościach. Typowym piecem do jej spalania jest piec Harrisona Blair'a. Ciągły strumień dopływającej stopionej siarki, spala się w części na trzonie obszernego mufla przy ograniczonym dopływie powietrza: wytworzone ciepło zamienia resztę siarki na parę, która w następnej obszerniejszej części pieca przez nadmiar oddzielnie doprowadzanego powietrza spala się w całości na bezwodnik siarkawy.

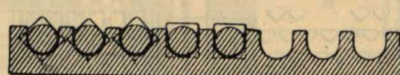
Piryt FeS_2 zawiera w stanie czystym $53^1/_3$% siarki—zwykle 40—50%. Może zawierać miedź, cynk, ołów, arsen, a także w małych ilościach selen, tal i inne metale, między któremi także srebro i złoto. Po spaleniu pirytu powstaje tlenek żelaza Fe_2O_3 z zawartością $^1/_2$ do 4% siarki (wyjątkowo więcej), który może być użyty do wytopienia żelaza, co w związku z możliwością wydzielenia zawartych w pirycie miedzi, cynku, ołowiu i t. d. czyni obecnie wyrób kwasu siarkowego ważną gałęzią metalurgii. Arsen zawarty w pirycie przechodzi do kwasu, przeto piryty bezarszenikowe są poszukiwane. Piryty są pospolite; największe pokłady w Hiszpanii (Rio-Tinto 2—3% miedzi), Portugalii (Pomaron), Norwegii (do 4% miedzi, cynk, w części bez arsenu), Francya (bez miedzi i arsenu), Belgia (cynk i ołów), Niemcy (cynk). Królestwo sprowadza piryty norweskie, zawierające miedź i cynk, węgierskie (Schwelnitz) arszenikowe i Pomaron. W Rosyi obfite pokłady znajdują się na Uralu w Kuszwie (3—8% miedzi), Kołacie koło Niewiańska (2% miedzi), Somonowskiej dolinie (bez miedzi) i inne. Z powodu odległości są dla nas bez znaczenia. Napotykane gdzie niegdzie w środkowych guberniach są nieznaczne i mogą mieć tylko lokalne znaczenie. W Królestwie dotąd pirytów nie znaleziono.

Ryc. 118. Ryc. 119.





Ryc. 120.



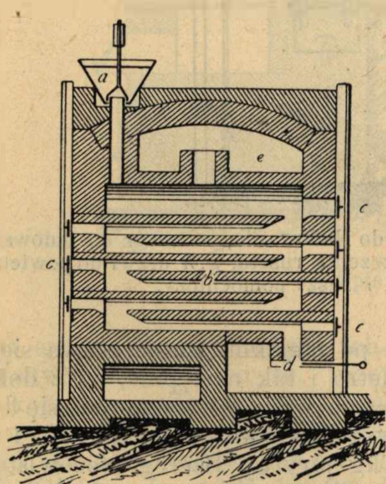
P i e c d o p r a ż e n i a p i r y t ó w w k a w a ł a c h. *a* drzwiczki robocze, *b*, *c* drzwiczki do rusztu i do zbiornika popiołu, *d* wylot do SO_2 i pyłu, *r* sztaby rusztowe z żelaza kutego kwadratowego, odwracalne zapomocą klucza.

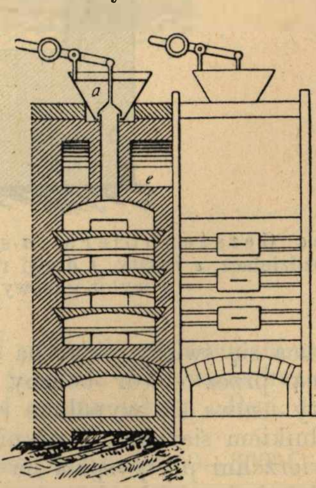
Blenda cynkowa (siarczek cynku ZnS) jako materyał wychodni dla otrzymywania cynku, daje pobocznie kwas siarkowy (Belgia, Śląsk pruski). Podobno znajduje się i w Zagłębiu Dąbrowskiem—nie eksploatowana.

Masa Laminga od oczyszczania gazu z zawartością 40—65% siarki, wydaje kwas brudny — ma lokalne znaczenie.

Wydobyte z ziemi piryty segregują się na piryty w kawałach i miał pirytowy. Pierwsze prażą się w niskich prażakach szybowych na rusztach,

Ryc. 121. Ryc. 122.

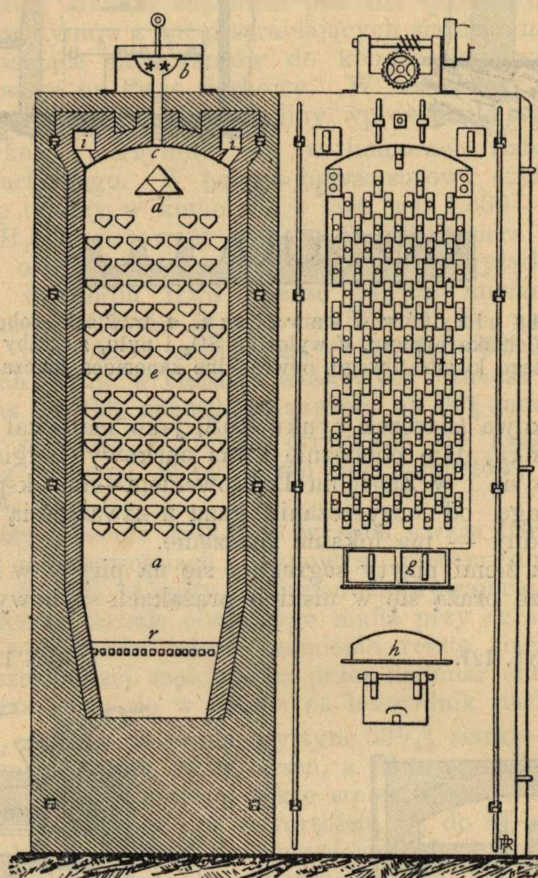




P i e c M a l e t r a d o p r a ż e n i a m i a ł u p i r y t o w e g o. *a* lej do ładowania, *b* płyty z szamoty, *c* drzwiczki robocze, *d* drzwiczki do wyładowywania wypałków, *e* kanał pyłowy.

utworzonych z pojedynczych sztab kwadratowych. Przez obracanie sztab o 45⁰ powiększa się otwór między niemi dla usunięcia przeprażonego pirytu. Miał pirytowy spala się w piecach, których typem jest piec Maletra. Jest to piec prostokątny, we wnętrzu którego znajduje się 5 do 7 płyt szamotowych poziomych, naprzemian niedochodzących do ścian przeciwległych, w jednej z których znajdują się otwory zamykane szczelnie dochodzącemi drzwiczkami żelaznemi. Do rozpalonego pieca

Ryc. 123.



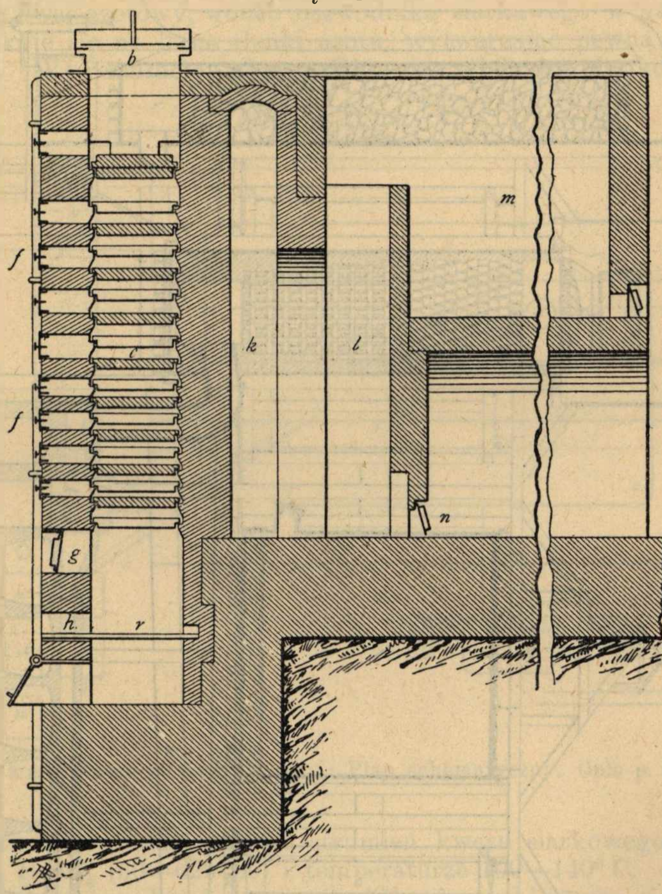
Piec Gerstenhofera. *a* szyb, *b* aparat do ładowania, *c* otwór do ładowania, *d* rozdzielacz, *e* ruszty, *f* drzwi robocze do czyszczenia rusztu, *g*, *h* drzwi do powietrza, *i* wylot gazowy, *k*. *l* odpylacze, *r* ruszt pomocniczy.

wrzuca się świeży piryt na górną płytę i po niejakim czasie zsuwa się go gracą przez otwór boczny na niższe piętro i tak następnie, aż z dolnej płyty usuwa się wypalone resztki. Powietrze wraz z tworzącym się bezwodnikiem siarkawym płynie w odwrotnym kierunku — ku górze. 1 m² powierzchni płyty spala na dobę 32—37 kg pirytu. Szereg pieców stojących obok siebie stanowi jednę całość. W ostatnich czasach wchodzą w użycie piece mechaniczne, podobne do pieców Maletra, lecz okrągłe, gdzie funkcye gracy wypełniają skrzydła utwierdzone na obracającej się

osi pionowej. Z pieców dla pirytu w kawałach wychodzą resztki pirytowe (popiół, wypałki) o zawartości 2—5% i więcej siarki, miał spala się do $^1/_2$—1% siarki. Blenda cynkowa nie wydaje podczas spalania się, tak jak piryt, dostatecznego ciepła dla podtrzymania dalszego palenia się, piece więc do jej przeróbki, różnią się od poprzednich tem, że płyty zastąpione są muflami, ogrzewanemi przez gazy z oddzielnego generatora (gazaka).

Gazy z pieca wychodzące zawierają w razie użycia siarki 10—12% bezwodnika siarkawego, pirytu około 7%, blendy 5—7%, tlenu około 10%,

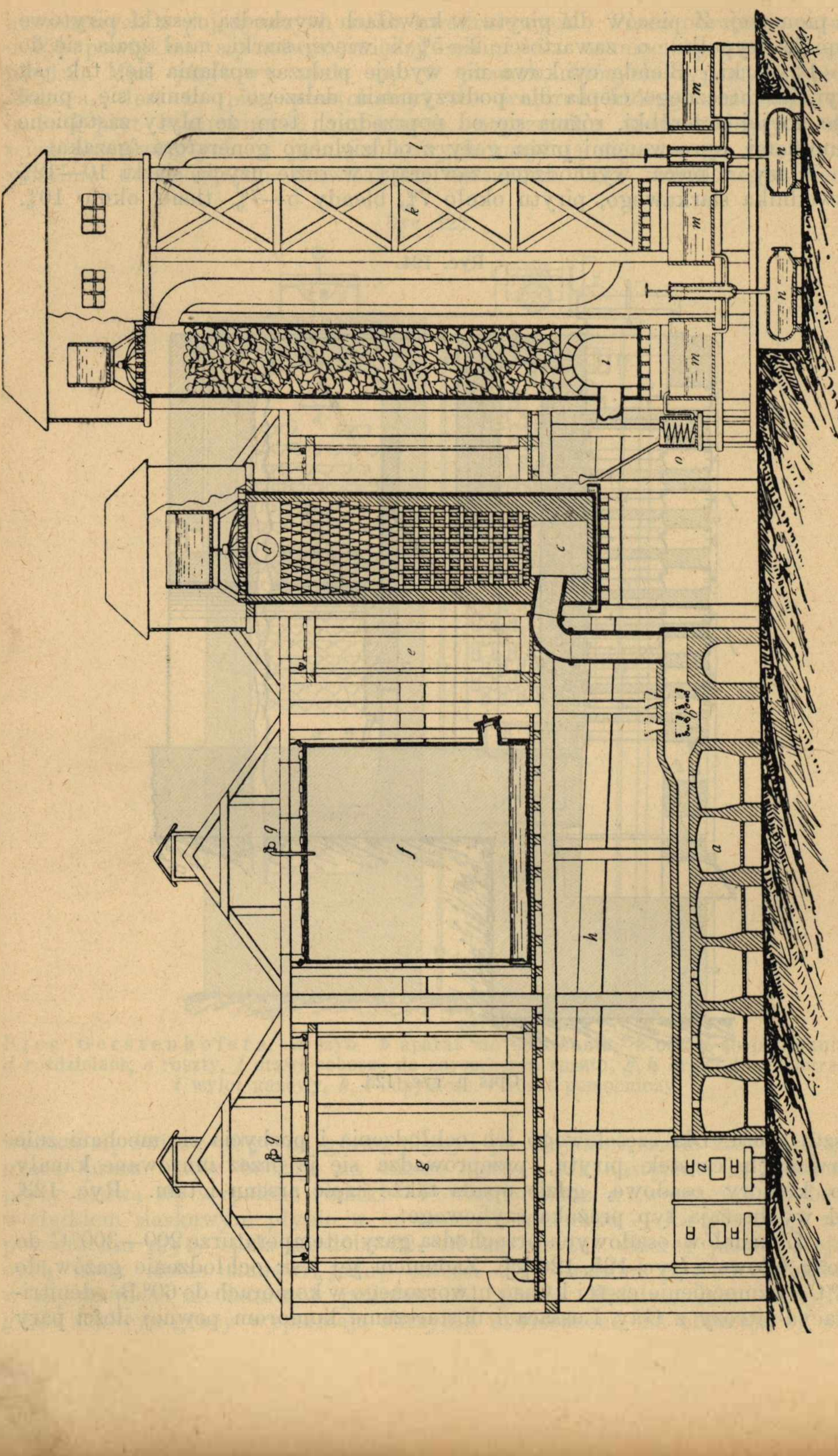
Ryc. 124.



Opis p. ryc. 123.

reszta azotu. Dla częściowego ich ochłodzenia i pozbycia się mechanicznie porwanych cząstek pirytu, przeprowadza się je przez murowane kanały lub komory osadowe, gdzie opada także część arsenu i talu. Ryc. 123, 124 wyobrażają typ prażaka szybowego.

Z kanałów osadowych przechodzą gazy o temperaturze 200—300° C do wieży Glowera (ryc. 125, 126 [c]). Zadaniem jej jest: ochłodzenie gazów do 60° C, wzmocnienie części kwasu utworzonego w komorach do 60° Bé, denitrifikacya nitrozy z Gay Lussaca i dostarczenie komorom pewnej ilości pary

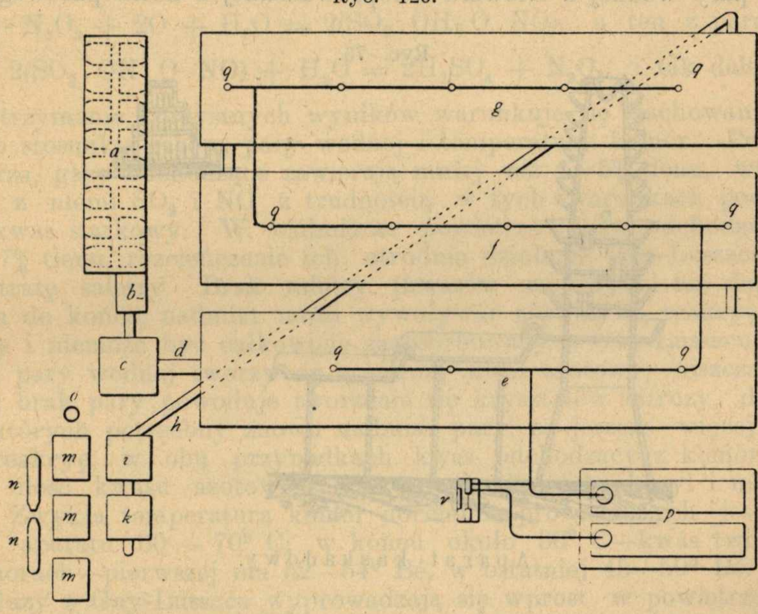


Ryc. 125.

Fabryka kwasu siarkowego. Przekrój pionowy. ***a*** prażak pirytowy, ***b*** piec saletrzany, ***c*** wieża Glowera, ***d*** kolano prowadzące do komory, ***e*** pierwsza komora, ***f, g*** komory 2 i 3, ***i, k*** wieże Gay-Lussaca, ***m, m*** zbiorniki do kwasu, ***n, n*** Montjus (przesyłacze), ***o*** chłodnica, ***p*** kotły parowe, ***q*** rury do pary wodnej.

wodnej, powstałej z odparowania kwasu komorowego. Jest to wieża o okrągłym lub kwadratowym przekroju, 2—3 m średnicy mająca, wysokości, względnie do celu głównego—denitryfikacyi od 6 m lub stężania kwasu do 15 m; zbudowana z blachy ołowianej; ściany jej i dno wyłożone są od środka, dla ochrony ołowiu od wpływu gorących gazów, cegłą szamotową. Wewnątrz niej, dla zwiększenia powierzchni zetknięcia kwasu z gazami, układa się warstwami cegły lub pierścienie szamotowe, a u góry koks. Z góry dopływa kwas z komór, nitroza i kwas azotowy, od dołu gazy z pieca. Woda zawarta w kwasie komorowym rozkłada nitrozę, uwalniając z niej dwutlenek azotu (NO_2) i w niższej części Glowera zamienia się w parę, jednocześnie kwas azotowy, wobec bezwodnika siarkawego w gazach piecowych, redukuje się na lotne tlenki azotu, wytwarzając pewną ilość kwasu siarkowego. W rezultacie więc z Glowera odchodzą do komory gazy,

Ryc. 126.



Fabryka kwasu siarkowego. Plan schematyczny. Opis p. ryc. 125.

a u dołu otworem z boku spływa strumień kwasu siarkowego o zawartości 78—82% H_2SO_4 (60—62° Bé) i temperaturze 100—140° C. Ochłodzony wodą daje tak zwany kwas parowany (Glowerowy) i używa się do wyrobu sody, kwasu solnego, azotowego i t. p. Zawiera zawsze żelazo i glinkę.

Gazy odchodzące z Glowera, będące mieszaniną bezwodnika siarkawego, tlenu, pary wodnej, tlenków azotu i azotu, przechodzą rurą ołowianą do komór (ryc. 125, 126 [*e*, *f*, *g*]).

Komory budują się z blach ołowianych grubości 2—3 mm spajanych płomieniem dmuchawki wodorowej zasilanej powietrzem. Składają się one z dna w formie wanny 30—55 cm głębokiej i klosza, którego ściany boczne niedochodzą na 1—2 cm do dna, zanurzając się w kwasie zebranym w wannie, przez co przerwaną jest łączność wnętrza komory z powietrzem. Sciany boczne i górne dno umocowują się na rusztowaniu

z drzewa za pomocą przylutowanych łap z blachy ołowianej. W Anglii i Belgii, gdzie klimat jest więcej jednostajny, komory stoją na wolnem powietrzu, w innych krajach w specyalnym budynku. Forma ich zwykła, równoległościany prostokątne, szerokości 4—8 m, wysokie 5—8 m, długości rozmaitej dochodzącej 40 m i więcej. Jeden system zwykle składa się z trzech komór, ogólnej objętości 3 — 4000 m^3, jakkolwiek budują także i większe aparaty, obejmujące do 10.000 m^3. Na 1 kg spalanej na dobę siarki 1,5, a w dobrze prowadzonych fabrykach nawet tylko 1 m^3 objętości komór. Komory są opatrzone tak zwanym garniturem, to jest włazem, szybami do obserwowania koloru gazów, rurami do przypływu i odpływu gazów, rurami doprowadzającemi parę wodną, termometrem i rynienkami zbierającemi tworzący się na ścianach komory kwas dla obserwowania jego mocy.

W komorach z mieszaniny gazów: bezwodnika siarkawego, tlenu powietrza, pary wodnej z Glowera i doprowadzanej z kotła parowego, pod

Ryc. 75.



Aparat kaskadowy.

wpływem tlenków azotu tworzy się kwas siarkowy w formie mgły opadającej na dno komory jako kwas komorowy, surowy, mocy 50—54° Bé (62,5—68% H_2SO_4). Kwas taki używa się do wyrobu superfosfatów, i na miejscu w fabryce do rozmaitych przetworów chemicznych.

Gazy po wyjściu z ostatniej komory, zawierają oprócz azotu i śladów nieutlenionego bezwodnika siarkawego, gazy azotowe w formie tlenków N_2O_3 i N_2O_4. Do wydobycia ich służy wieża Gay-Lussaca (ryc. 125, 126 [*i*, *k*]). Jest to wieża podobna do Glowera o mniejszym przekroju, lecz znacznie wyższa (10—30 m), wypełniona koksem zwilżanym z góry ciągłym strumieniem ochłodzonego kwasu z Glowera, który to kwas pochłania gazy azotowe, tworząc tak zwaną nitrozę, z której w Glowerze regenerują się kwasy azotowe, wchodzące znowu w okrąg fabrykacyi.

Kwasy na wysokości Glowera i Gay-Lussaca, podnoszą się za pomocą przesyłaczy (Montjus) [*n*, *n*] powietrzem zgęszczonem, pompą tłoczącą (kompresorem, ryc. 126 [*r*]).

Tworzenie się kwasu siarkowego w komorach objaśnia się w sposób następujący. Przedewszystkiem dopuszczany kwas azotowy utlenia częścią swego tlenu bezwodnik siarkawy, przechodząc w tlenek azotu (NO). W górnej części Glowera i na początku pierwszej komory NO wobec SO_2, tlenu powietrza i pary wodnej, tworzy kwas nitrosylosiarkowy:

$$2SO_2 + 2NO + 3O + H_2O = 2(SO_2 . OH . O . NO),$$

a ten z nadmiarem SO_2 i pary wodnej, tworząc kwas siarkowy oddaje napowrót NO:

$$2(SO_2 . OH . O . NO) + SO_2 + 2H_2O = 3H_2SO_4 + 2NO$$

i dla tego gazy w tej części aparatu są prawie bezbarwne. Główna reakcya ma miejsce w komorach, gdzie gazy są czerwonawo-żółte pod wpływem utworzonego bezwodnika azotowego N_2O_3 z $2NO + O$. Bezwodnik azotowy z gazami otaczającymi daje:

$$2SO_2 + N_2O_3 + 2O + H_2O = 2(SO_2 . OH . O . NO),$$ a ten z parą wodną:

$$2(SO_2 . OH . O . NO) + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$$ i tak dalej.

Otrzymanie korzystnych wyników warunkuje się zachowaniem właściwego stosunku gazów, pary wodnej i temperatury komór. Przy braku powietrza, gazy odchodzące zawierają mniej niż 4—5% tlenu, wtedy odchodzi z niemi SO_2 i NO z trudnością w tych warunkach pochłaniany przez kwas siarkowy. W nadmiarze powietrza gazy odchodzące mają wyżej 7% tlenu, rozcieńczenie ich utrudnia działanie Gay-Lussaca i powoduje stratę saletry. Brak saletry (kwasów azotowych) nie doprowadza procesu do końca; nadmiar może wywoływać zbyt żywą reakcyę, niszczy komory i niemoże być całkowicie zaabsorbowany w Gay-Lussacu. W razie zbytku pary wodnej tworzy się z nitrozy kwas azotowy, niszczący ołów komór; brak pary powoduje tworzenie się kryształów nitrozy, dla rozłożenia których potrzebny znowu nadmiar pary, co jeszcze więcej komplikuje reakcyę; w obu przypadkach kwas odchodzący z komór zabierze pewną ilość kwasu azotowego straconego dla fabrykacyi i niszczącego ołów. Zwykła temperatura komór normalnie prowadzonych jest na początku aparatu 60 — 70° C, w końcu około 30° C—kwas tworzący się w komorach—pierwszej ma 52—54° Bé, w ostatniej 45—50° Bé.

Gazy z Gay-Lussaca wyprowadzają się wprost w powietrze lub do komina fabrycznego. Na dnie komór zbiera się z czasem osad brudnobiały (szlam komorowy) siarczan ołowiu, który zawiera selen, tal i ind, jeśli te znajdowały się w pirytach.

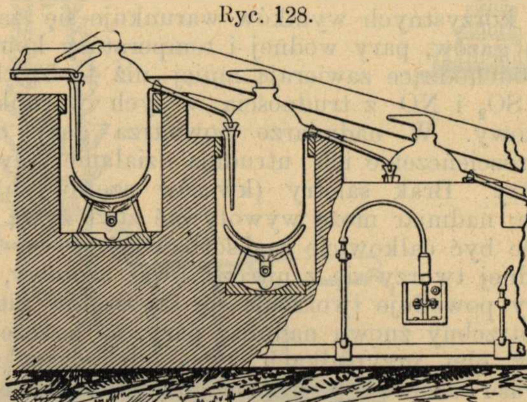
Teoretycznie 100 części siarki odpowiada 306 częściom jednowodnego kwasu siarczanego H_2SO_4. W praktyce otrzymuje się 290—300 H_2SO_4 ze 100 cz. siarki spalanej w pirycie. Strata saletry wynosi 2 — 4 części (lub równoważna ilość kwasu azotowego). Zużycie pary wodnej, łącznie z wytworzoną w Glowerze 230—250 na 100 spalonej siarki.

Reszty pozostałe po spaleniu pirytów wynoszące 68—73% użytego pirytu, dodają się do rud żelaznych przerabianych w hutach, jeśli zaś zawierają miedź i cynk, wyciąga się z nich te metale przez prażenie z solą kuchenną i traktowanie kwasem siarkowym.

Wzmacnianie (tężenie) kwasu komorowego dokonywa się przez odparowanie części wody w niem zawartej. Przechodzi ono dwa okresy. Pierwsze stężenie w naczyniach ołowianych doprowadza kwas do zawartości

78—82% H_2SO_4 (60—62° Bé) i uskutecznia się w Glowerze lub panwiach ołowianych ogrzewanych dowolnie z dołu, z góry, ciepłem pieca pirytowego lub wreszcie parą przepuszczaną przez rury ołowiane zanurzone w kwasie. Na stężenie 100 cz. kwasu (60° Bé) ogniem dolnym wychodzi 12—14 cz. węgla, parą 8—10 cz. Temperutura podczas stężania dochodzi 140° C. Dalsze stężanie kwasu ze względu na niszczący wpływ jego w wyższej temperaturze na ołów, uskutecznia się w naczyniach szklanych, platynowych, z żelaza lanego, porcelany, wreszcie z lawy. Naczynia szklane (ryc. 128), wyjątkowo używane w Anglii, wymagają wiele opału. Platynowe, (ryc. 129) powszechnie używane w ostatnich czasach, ze względu na niepomierny wzrost ceny platyny, przenoszącej obecnie cenę złota, są zarzucone. Zwykle używane kotły platynowe, były to okrągłe lub owalne, płaskie parownice z koncentrycznemi przegrodami wewnątrz dla dłuższej cyrkulacyi kwasu po ogrzanem dnie, pokryte hełmem również platynowym, przez który odparowana woda wraz z porwanym kwasem (kwas słaby) odchodziły aż do chłodnicy. Kwas siarkowy 60—62° Bé z wanien ogrzanych straconem ciepłem kociołka dopływał do niego nieprzerwanie i po stężeniu, takimże strumieniem spływał do chłodnic. Waga platyny

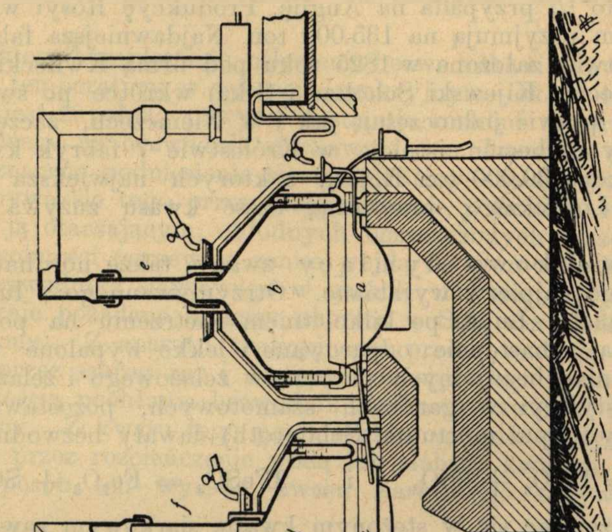
Ryc. 128.



Retorty szklane do zgęszczania kwasu siarkowego.

w kociołku wynosiła, zależnie od rozmiarów, 30—60 kg, przeciętnie 6—7 kg na 1 tonę produkowanego kwasu na dobę. Kotły z żelaza lanego kształtem zbliżone do znanego alembika, głębsze od platynowych i bez przegród wewnętrznych, stężają kwas od 64° Bé do wysokiej zawartości H_2SO_4 (do 98%). Kwas słabszy niż 64° Bé nagryza silnie żelazo. Służą do stężania kwasu raz już używanego np. przy rafinowaniu nafty; wychodzący z nich kwas nie jest czysty (wiele żelaza). Aparaty do stężania w parownicach porcelanowych, których typem jest aparat Negrié, obecnie powszechnie używane, składają się z szeregu schodkowato ułożonych parownic porcelanowych ogrzewanych od spodu, umieszczonych w przestrzeni zamkniętej dla łatwego odprowadzenia odparowanej wody z kwasem. Kwas o 60° Bé, dopływający do parownicy górnej, spływa stopniowo do coraz niższej, z ostatniej—do chłodnicy. Kwas otrzymany jest czysty i można go doprowadzić do 98% H_2SO_4. Aparat z lawy Volvic (Kesslera) jest skrzynią z przegrodami dla cyrkulacyi kwasu ogrzewanego gazami z pieca opalanego koksem (lub antracytem); gazy te ssane zzewnątrz, zmuszone są

do przechodzenia przez warstwę kwasu. Nad skrzynią umieszczona jest kolumna, przez którą przechodzące gazy oddają resztę swego ciepła dopływającemu z góry słabemu kwasowi; wreszcie mała kolumna koksowa do zatrzymania porwanego kwasu — i aparat ssący gazy. Otrzymanie 100 cz. kwasu stężonego (92—94% H_2SO_4) z kwasu komorowego w powyższych aparatach wymaga 15—20 cz. węgla.



Ryc. 129.

Aparat Faure'a i Kesslera. *a*, *c* misy platynowe, *e*, *f* rury do odprowadzania pary zgęszczonej, *g* chłodnica.

Kwas siarkowy stężony jest płynem oleistym, w stanie czystym, bezbarwnym, zwykle jednak żółtawym, brunatnym, wreszcie prawie czarnym skutkiem zwęglenia cząstek organicznych, które się doń dostały, a nawet kurżu z powietrza, wre w 338° C. Zawiera 93 — 98% H_2SO_4, zwykle około 94—96%. Przesyła się w mniejszych ilościach w balonach szklanych obejmujących do 100 kg, umieszczonych w koszach słomą

wypełnionych; w większych partyach, podobnie jak i kwas parowany, w cysternach z blachy żelaznej, na którą kwasy tej mocy nie działają.

Zastosowanie kwasu siarkowego jest najróżnorodniejsze: do wyrobu sody metodą Leblanca, superfosfatów, ałunów, koperwasów, siarczanu sodu, kwasów solnego, azotowego i wraz z niem materyj wybuchowych, kwasów organicznych i t. d. Trudną do obliczenia wszechświatową produkcyę kwasu siarkowego podają w przybliżeniu na 4 miliony ton rocznie, z czego przeszło $^1/_4$ przypada na Anglię. Produkcyę Rosyi wraz z Królestwem Polskiem przyjmują na 135.000 ton. Najdawniejsza fabryka chemiczna w Królestwie, założona w 1825 roku pod firmą Kwilecki, Hirschman i Kijewski (obecnie Kijewski Scholtze i S-ka) wkrótce po swojem postawieniu, a więc prawie jednocześnie jak i w Niemczech, zaczęła wyrabiać kwas siarkowy. Obecnie istnieje w Królestwie 7 fabryk kwasu z przybliżoną produkcya 30.000 ton H_2SO_4, z których największa należąca do Towarzystwa Łowickiego, przeważną część kwasu zużywa do wyrobu superfosfatu.

Kwas siarkowy dymiący zwany także nordhauzeńskim, od miasta, gdzie go najpierw wyrabiano. Otrzymywano go z łupków ałunowych w Czechach. Łupki po kilkoletniem wietrzeniu na powietrzu, wyługowane wodą, a następnie odparowane i lekko wypalone w roztworze dawały mieszaninę bezwodnych siarczanów żelazowego i żelazawego, które poddawane destylacyi w garnkach szamotowych, pozostawiając w nich tlenek żelazowy (Caput mortuum, Schönroth) dawały bezwodnik siarkowy:

$$Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3 \quad \text{i} \quad 2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_3 + SO_2,$$

ten zaś rozpuszczając się w stężonym kwasie siarkowym zawartym w odbieralniku dawał kwas dymiący.

Kwas siarkowy dymiący przedstawia się jako płyn oleisty, brunatny. Ciężar wł. 1,86 — 1,89 (2 — 10% SO_3), na powietrzu wydzielający duszące białe dymy bezwodnika siarkowego. Obecnie zastępuje go bezwodnik otrzymany sposobem kontaktowym.

Bezwodnik siarkowy (trójtlenek siarki SO_3).

Deville okazał, że mieszanina suchego bezwodnika siarkawego i tlenu przepuszczana przez ogrzaną gąbkę platynową daje bezwodnik siarkowy. Gay-Lussac, Deville i Debray zauważyli, że kwas siarkowy w wysokiej temperaturze rozpada się na bezwodnik siarkawy, tlen i wodę. Bucke i Schmerfahl zastąpili gąbkę platynową azbestem napojonym platyną. Kombinując ze sobą powyższe spostrzeżenia, Messel i Squire w Anglii (1875 r.) i jednocześnie Winkler w Niemczech podali sposób wytwarzania bezwodwodnika siarkowego przepuszczając osuszony bezwodnik siarkawy i tlen, otrzymane z rozkładu kwasu siarkowego, przez ogrzany platynowany azbest. Punktem wychodnim był więc kwas siarkowy; otrzymane rezultaty nie odpowiadały teoryi. Dopiero mozolne i długoletnie doświadczenia w Badeńskiej fabryce sody i aniliny (Knietsch) doprowadziły do praktycznych wyników. Sposób postępowania fabryki Badeńskiej jest następujący:

Gazy z pieca pirytowego pędzą się strumieniem pary wodnej do kanału murowanego, a następnie przez rury ołowiane, gdzie się chłodzą do 100° C; po czem płuczą w wieżach wodą zakwaszoną, wreszcie roztworem tiosiarczanu sodu. Ma to na celu najdokładniejsze oczyszczenie

gazów od cząstek uniesionego pirytu, niespalonej siarki i arsenu, którego najmniejsze ślady niszczą zdolność katalityczną platyny. Oczyszczone gazy osuszają się kwasem siarkowym stężonym i przechodzą do aparatu reakcyjnego. Tworzy go zbiór rur żelaznych pionowych, wewnątrz których na licznych dziurkowanych płytkach poziomych leży warstwa azbestu platynowanego. Azbest taki otrzymuje się przez napawanie azbestu roztworem chlorku platyny, który to redukuje się mrówczanem sodowym.

Warunkiem kompletnego utlenienia bezwodnika siarkawego jest utrzymanie stałej temperatury w aparacie reakcyjnym—około 400° C; poniżej reakcya nie jest zupełną; powyżej następuje rozkład utworzonego bezwodnika siarkowego na bezwodnik siarkawy i tlen. Łączeniu się SO_2 i tlenu, towarzyszy znaczne podniesienie się temperatury—należy więc aparat chłodzić. Dokonywa się tego przez przepuszczanie pomiędzy rurą reakcyjną a płaszczem ją otaczającym, chłodnych oczyszczonych gazów, które się przy tej sposobności ogrzewają zanim wejdą do aparatu reakcyjnego. Ilość zawartego bezwodnika siarkawego w gazach nie ma wpływu na wydajność, przeciwnie pożądane są gazy uboższe w SO_2, a z wielkim nadmiarem powietrza (tlenu). Z aparatu reakcyjnego przeprowadzają się gazy dla ochładzania przez szereg rur i następnie do stężonego kwasu siarkowego, który z łatwością pochłania bezwodnik siarkowy, tworząc kwas dymiący dowolnej mocy. Z kwasu tego przez lekkie ogrzanie otrzymuje się bezwodnik, albo przez rozcieńczenie wodą lub słabym kwasem zwykły kwas siarkowy. Sposób ten wyrobu kwasu siarkowęgo nazywa się kontaktowym.

Oprócz platyny jako materyi kontaktowej używa się także odpadków (popiołów) z pieca pirytowego (fabryka w Manheim); unika się przy tem kłopotliwego czyszczenia gazów. Do pieca pirytowego doprowadza się powietrze osuszone kwasem siarkowym. Piryty przed spaleniem również się ogrzewają dla zupełnego osuszenia. Gazy z pieca przeprowadzają się przez świeżo wypalone, jeszcze gorące reszty pirytowe (około 500 do 600° C), zbyteczne ogrzanie reguluje się prądem powietrza chłodnego idącego do pieca, a reakcyę doprowadza się do końca w aparacie z azbestem platynowanym.

Metoda kontaktowa jest korzystniejszą niż komorowa ze względu na koszty urządzenia i oszczędność saletry, wymaga za to częstej reperacyi aparatów, większego dozoru i robocizny. Niezastąpiona, gdy idzie o kwas dymiący lub bezwodnik—zwykły jednak kwas siarkowy, jak dotąd, oprócz kilku fabryk nadreńskich, otrzymują w komorach. W Królestwie istnieje jedna fabryka pod firmą „Praga“, która kwas tą metodą wyrabia.

Bezwodnik siarkowy przedstawia masę białą, podobną do azbestu; ciężar wł. 1,95. Na powietrzu wydziela duszące białe dymy, wilgoć chciwie przyciąga. Bezwodnik przesyła się w cylindrach z blachy żelaznej. Używa się, zarówno jak i kwas dymiący do wyrobu różnych preparatów organicznych zwłaszcza ze smoły węgla kamiennego (indygo sztuczne, sulforzwiązki) rafinowanie olei mineralnych i t. p. Dodany w odpowiednim stosunku do kwasu komorowego daje zwykły kwas stężony dowolnej mocy, przy czem unika się kosztów koncentracyi. Zaleca się brakiem arsenu i związków azotowych.

Siarczan sodowy (Na_2SO_4).

Zwany zwykle solą glauberską lub krócej sulfatem, otrzymuje się z soli kuchennej i kwasu siarkowego, jednocześnie z kwasem solnym. Sól kuchenna jako sól kamienna, mielona lub warzonka gruboziarnista, kwas siarkowy z Glowera lub parowany (60° Bé). Reakcya, jaka tu zachodzi ma dwa stadya:

$$NaCl + H_2SO_4 = HCl + NaHSO_4$$
$$\text{i} \quad NaCl + NaHSO_4 = HCl + Na_2SO_4\,;$$

w pierwszem, które ma miejsce przy lekkiem ogrzaniu, mieszanina jest jeszcze płynną, w miarę silniejszego ogrzania przechodzi w okres drugi: płynny dwusiarczan sodowy zamienia się w stały, obojętny, masa staje się gęstą, ciastowatą, wreszcie gdy sól kuchenna zostanie całkowicie rozłożoną, suchą, porowatą.

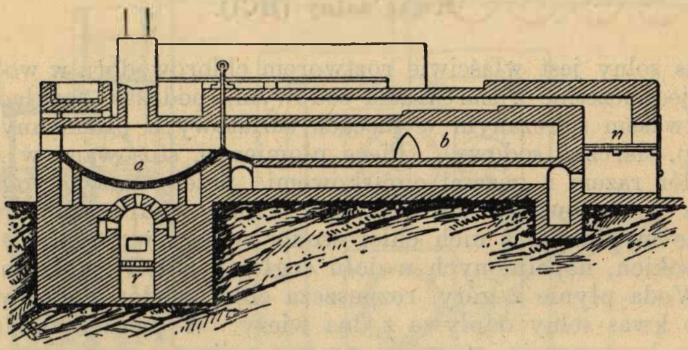
Piec do rozkładu soli kuchennej, zwany piecem sulfatowym, jest przystosowany do powyższych dwóch okresów reakcyi i dzieli się na dwie części. Pierwsza wymagająca nie zbyt wysokiej temperatury składa się z okrągłej parownicy z lanego żelaza, albo prostokątnej wanny z blachy ołowianej, umieszczonej w przestrzeni zamkniętej i ogrzewanej od spodu, osobnem ogniskiem lub ciepłem straconem z części drugiej pieca. Na nich odbywa się pierwszy rozkład soli, przyczem uwolniony chlorowodór rurą przeprowadza się do aparatu kondesacyjnego (kwas solny wannowy). Drugą część pieca stanowi piec płomienisty, albo jak to częściej ma miejsce, dużą mufel o cienkich ścianach z cegieł szamotowych (ryc. 130 i 131). Gazy ogniskowe ogrzewają go najpierw z wierzchu, następnie od dna, poczem szybrami są skierowane do ogrzania wanien, lub do komina. Tworzący się w mufli chlorowodór odprowadzony rurą do tourilli daje kwas solny muflowy. W piecu płomienistym gazy ogniskowe przechodzą bezpośrednio nad masą solną, przez co chlorowodór niemi rozcieńczony daje kwas słabszy (do 16°) i nieczysty. Obie przestrzenie pieca są rozdzielone szybrem szamotowym. Na wannę nalewa się ciepły kwas siarkowy i jednocześnie drzwiczkami wrzuca odważoną ilość soli kuchennej; w miarę ogrzania, masa gęstnieje i gdy zaczyna być ciastowata, wyrzuca się ją przez otwarty w tym celu szyber do drugiej części pieca gdzie się ogrzewa do jasnej czerwoności. Tam przy częstem mieszaniu, gdy nastąpi zupełna zamiana soli kuchennej na sól glauberską, wyrzuca się ją z pieca, aby zrobić miejsce na następną porcyę. Razem z kwasem siarkowym dodaje się częstokroć dwusiarczan sodowy, otrzymany jako produkt poboczny przy wyrobie kwasu azotowego. Sól glauberska po ostudzeniu i zmieleniu daje produkt handlowy. Uciążliwa przy tych operacyach praca ręczna jest w piecach mechanicznych zastąpiona mechanicznemi mieszadłami. Ilość soli kuchennej przerabianej na dobę w piecu sulfatowym, zależy od rozmiarów, konstrukcyi pieca, a także od intensywności roboty. W Anglii, w piecach płomienistych przerabiają na dobę 16 do 24 ładunków. Każdy po 400—450 kg soli. Na kontynencie, w piecach muflowych przy 4—10 ładunkach dziennych przerabia się 2—3 ton i więcej soli.

110 części soli kuchennej daje teoretycznie 121 cz. sulfatu. W praktyce uwzględnia się ilość wilgoci i zanieczyszczeń soli. Zużycie węgla

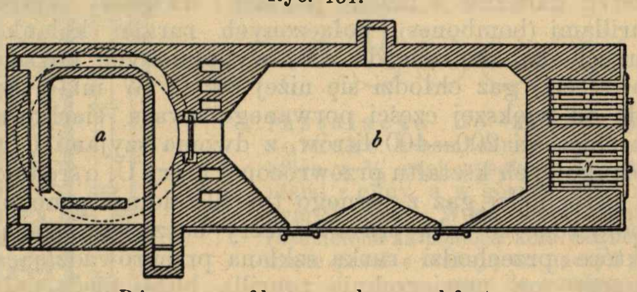
zmienia się względnie do konstrukcyi pieca i wynosi 240—400 kg węgla na 1 tonę rozłożonej soli.

Sól kuchenna może być także zamieniona na siarczan bezwodnikiem siarkawym, wobec tlenu powietrza i pary wodnej w aparatach systemu Hargreav'e. Sól uformowana w cegiełki porowate umieszcza się w cylindrach z lanego żelaza, średnicy około 4,6 m, wysokich 3,7 m ogrzewanych zzewnątrz. 10, 16, a nawet 20 takich cylindrów, połączonych rurami tak, że każdy może być pierwszym, środkowym lub ostatnim, stanowi jedną baterye. Z pieca pirytowego wprowadza się bezwodnik siarkawy z powietrzem i parą wodną do cylindra, w którym znajduje się sól najbardziej rozłożona, potem do następnego i w końcu gaz prawie

Ryc. 130.



Ryc. 131.



Piec muflowy do sulfatu.

wyczerpany z bezwodnika siarkowego przechodzi przez cylinder ze świeżą solą. Jeden lub dwa cylindry są zawsze z obiegu wycofane dla wyładowywania sulfatu i nałożenia świeżej soli. Reakcya rozpoczyna się w 400° C i trwa w 500° C. Temperaturę cylindrów reguluje się ogrzewaniem zewnętrznem.

W tym sposobie obchodzi się całą fabrykacyę kwasu siarczanego — saletra staje się zbyteczną—ale w zamian tego aparat wymaga bacznego nadzoru, częstej reperacyi, instalacya jego jest bardzo kosztowną i z tego powodu może być stosowaną tylko w razie wielkiej produkcyi, wynoszącej rocznie dla jednego aparatu 8 do 10 tysięcy ton sulfatu. Gazy odchodzące zawierają około 10% chlorowodoru, który przez to jest tru-

dniejszy do skondensowania niż kwas z mufla pieca sulfatowego, zawierający 40—50% chlorowodoru.

Sól glauberska bezwodna (sulfat, kalcynowana) jest biała, łatwo proszkująca się, Ciężar właściwy 2,73, w wodzie łatwo rozpuszczalna. Dobry sulfat zawiera jeszcze do 1% wolnego kwasu siarkowego i do 0,5% soli kuchennej. Służy za materyał do wyrobu sody metodą Leblanca, ultramaryny, szkła i t. p. Na szkło bezbarwne bierze się sulfat otrzymany na wannach ołowianych jako zawierający minimalną ilość żelaza. Przekrystalizowany z wody z dodatkiem nieco chlorku wapnia i wapna dla oddalenia żelaza, daje sól glauberską krystaliczną $Na_2SO_4 + 10 H_2O$ używaną w farbiarstwie i w medycynie.

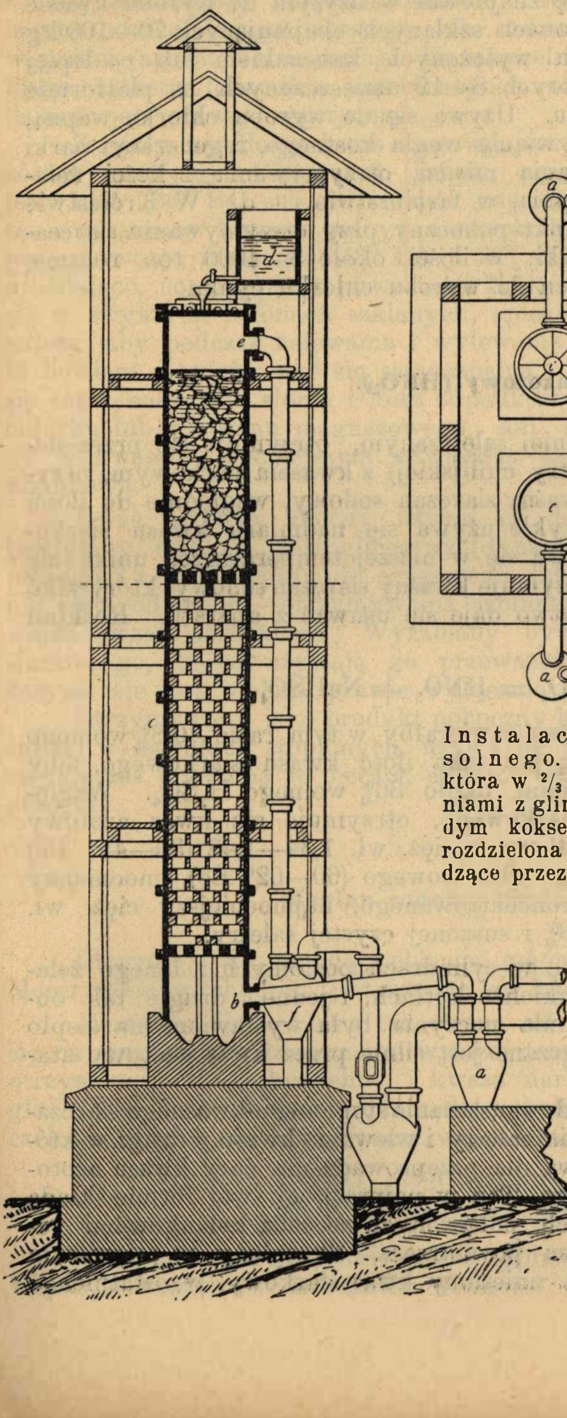
Kwas solny (HCl).

Kwas solny jest właściwie roztworem chlorowodoru w wodzie. Otrzymuje się jednocześnie z siarczanem sodowym, podczas rozkładu soli kuchennej kwasem siarczanym w piecach sulfatowych płomiennych lub muflowych (p. siarczan sodowy). Piece płomienne, stosowane w Anglii, dają chlorowodór razem z gazami ogniskowemi, przeto mocno ogrzane. Dla ostudzenia przeprowadza się je przez kanały murowane i rury żelazne i następnie wypłukuje z nich chlorowodór wodą, w wieżach, nieraz do 30 m wysokich, napełnionych u dołu cegłami, u góry koksem (ryc. 132 i 133). Woda płynie z góry, rozpuszcza chlorowodór z gazów idących od dołu; jako kwas solny odpływa z dna wieży. W piecach muflowych używanych na kontynencie, prowadzi się gaz osobno z mufla i wanien, rurami szamotowemi do takichże małych wież wypełnionych cegłami, następnie przez szereg garnków z mocno palonej i na kwasy wytrzymałej gliny, zwanych tourillami (bombones), połączonych rurami kolankowemi, przez które gaz przechodzi, wreszcie do wież wypełnionych koksem. W rurach (średnicy do 30 cm) gaz chłodzi się niżej 60° C. W małej kolumnie przepłukuje wodą od większej części porwanego kwasu siarkowego. Tourille są to flaszki objętości 200—400 litrów, z dwoma szyjami u góry do przyjęcia rur kolankowych kształtu przewróconej litery U, o średnicy 18—30 cm, rurami temi przechodzi gaz z jednego tourilla do następnego. Oprócz tego tourille są połączone ze sobą przez sztucery boczne związane rurą gumową przez które przechodzi rurka szklana przeprowadzająca kwas z dna tourilla dalszego na powierzchnię tourilla bliżej pieca położonego. Do aparatu, przerabiającego około 4 ton soli na dobę, potrzeba około 50 tourilli dla kondensacyi kwasu z wanien i tyleż dla kwasu z mufla. Tourille ustawiają się schodkowato, tak że każdy następny jest do 2 cm wyżej od poprzedniego. Gazy z ostatniego tourilla przechodzą przez wieżę z cylindrów szamotowych o średnicy 90—100 cm, wysokiej 6—10 m, wypełnionej koksem, gdzie woda pochłania ostatnie ślady chlorowodoru. Słaby kwas z wieży (2—6° Bé) przepływa przez szereg tourilli w kierunku przeciwnym jak gaz—nasyca się nim, i z ostatniego tourilla rurą gumową spływa jako gotowy kwas solny. Jako kit do łączenia różnych części aparatu używa się prawie suchej glinki ugniecionej ze smołą kamienną na plastyczną masę.

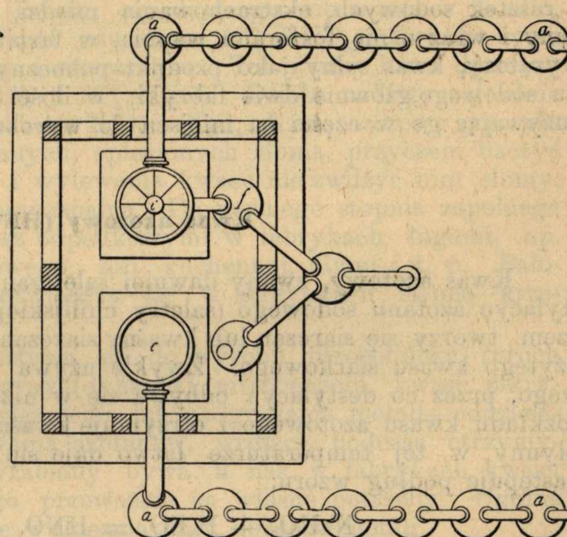
Kwas solny z pieca płomienistego skondensowany w wieżach, ma nie wyżej 16° Bé (25% HCl), jest zanieczyszczony kwasem siarkowym

i pyłem z pieca. Używa się w fabrykach na miejscu. Z pieca muflowego zbiera się osobno kwas tak zwany muflowy, zawiera on 1—3% kwasu siarkowego; i kwas wannowy, względnie czystszy (około 0,1% H_2SO_4). I jeden i drugi winien odpowiadać wymaganiom handlowym i zawierać średnio

Ryc. 132.



Ryc. 133.



Instalacya do zgęszczania kwasu solnego. *a* bombonnes, złączone w *b* z wieżą *c*, która w 2/3 swej wysokości wyłożona jest pieścieniami z gliny, a w górnej części napełniona twardym koksem. Woda wypływająca z *d* zostaje rozdzielona za pomocą koła Segnera. Gazy wchodzące przez *e* trafiają do naczyń *f*, a przez długie rury do komina.

33% HCl t. j. 20 do 22° Bé. 100 części chlorku sodu daje teoretycznie 127 cz. kwasu o 20,5° Bé. Wydajność rzeczywista wynosi około 180 cz. kwasu solnego, w stosunku 7 wannowego na 3 muflowego.

Kwas solny czysty jest płynem bezbarwnym, handlowy ma barwę mniej więcej żółtą od chlorku żelazowego i materyi organicznych, na powietrzu wydaje lekkie dymy przenikliwej woni. Zwykle zawiera kwas siarkowy, żelazo i arsen jeśli ten się znajdował w użytym do wyrobu kwasie siarkowym. Przesyła się w balonach szklanych obejmujących 70—100 kg kwasu. Kolejami w cysternach wyłożonych kauczukiem lub co lepiej w garnkach z palonej gliny, których 8—12 umieszczonych na platformie wagonowej zawiera 10 ton kwasu. Używa się do wyrobu chlorku wapna, chlorku cynku i innych, do odżywiania węgla kostnego, regeneracyi siarki z resztek sodowych, ekstrachowania miedzi, otrzymywania z kości żelatyny i wraz z nią fosforanu wapnia, w farbierstwie i t. d. W Królestwie wyrabiają kwas solny jako produkt poboczny przy otrzymywaniu siarczanu sodowego,głównie dwie fabryki, w ilości około 3—4000 ton rocznie, zużywając go w części na miejscu do wyrobu chlorku cynku.

Kwas azotowy (HNO_3).

Kwas azotowy, zwany dawniej saletrzanym, otrzymuje się przez destylacyę azotanu sodowego (saletry chilijskiej) z kwasem siarkowym, przyczem tworzy się siarczan lub kwaśny siarczan sodowy, względnie do ilości użytego kwasu siarkowego. Zwykle używa się nadmiaru kwasu siarkowego, przez co destylacya odbywa się w niższej temperaturze, unika się rozkładu kwasu azotowego i otrzymuje kwaśny siarczan sodowy, który jako płynny w tej temperaturze łatwo daje się usuwać z aparatu. Rozkład następuje podług wzoru:

$$NaNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + NaHSO_4.$$

Tworzący się kwaśny siarczan zawierałby w tym razie 40,8% wolnego H_2SO_4. W praktyce dostateczną jest taka ilość kwasu siarkowego, aby utworzony siarczan kwaśny zawierał około 36% wolnego H_2SO_4. Względnie do mocy użytego kwasu siarkowego, otrzymuje się kwas azotowy różnego stężenia. Zwykły, handlowy o cięż. wł. 1,34—1,42 (36—42° Bé) otrzymuje się z kwasu siarkowego glowerowego (60—62° Bé), mocniejszy cięż. wł. 1,5 (48° Bé) z kwasu koncentrowanego, najmocniejszy cięż. wł. 1,53 z kwasu siarkowego 96—98% i suszonej czystej saletry.

Destylacyę przeprowadza się w cylindrach poziomych z lanego żelaza w większych fabrykach, w takichże kotłach, i jedne i drugie tak obmurowane, aby cała powierzchnia naczynia była wystawiona na ciepło ogniska — żelazo bowiem nieogrzane jest silnie przez kwas azotowy atakowane.

U dołu naczynia jest otwór do spuszczania stopionego kwaśnego siarczanu, u góry—jeden do wsypywania saletry i wlewania kwasu, i drugi, w który osadzona jest rura szamotowa dla przeprowadzenia pary kwasu azotowego do aparatu kondensacyjnego. Ten w najprostszej swej formie składa się z szeregu tourilli szamotowych, połączonych ze sobą kolankowemi rurami i chłodzonych otaczającem powietrzem. Skroplony w pierwszym tourillu kwas azotowy zawiera uniesiony kwas siarkowy, w ostatnich—

kwas solny z zawartej w saletrze soli kuchennej. Nieskroplone w tourillach pary kwasu azotowego, razem z tworzącym się podczas destylacyi N_2O_4 i N_2O_3, wprowadzają do małej kolumny koksowej, gdzie z wodą i powietrzem utleniają się na kwas azotowy. Obecnie używane aparaty kondensacyjne są najrozmaitszej konstrukcyi, na którą składają się oprócz tourilli jeszcze rury i wężownice chłodzone powietrzem lub wodą, zwykle z masy szamotowej, miejscami szklane. Celem tych aparatów jest otrzymanie odrazu kwasu czystego lub oznaczonej mocy. Destylują także w próżni (aparat Valentinera). Do uszczelniania aparatu używa się miałkiego azbestu (odpadki), zarobionego z roztworem szkła wodnego. Wydajność jest prawie teoretyczna.

Zwykły handlowy kwas azotowy jest płynem bezbarwnym lub lekko żółtawym (N_2O_3). Ciężar wł. kwasu, znajdującego się u nas w handlu, jest 1,34 (36° Bé), co odpowiada zawartości 53% HNO_3. Zwykle bywa zanieczyszczony kwasem solnym i siarczanym. Tak zwany kwas dymiący jest czerwony, mocy 1,5 (48° Bé) o 92% HNO_3. Działa nadzwyczaj silnie utleniająco, co przypisują zawartości N_2O_3 i N_2O_4. Kwas azotowy przesyła się w zwykłych balonach szklanych, oplecionych słomą, przyczem baczyć należy, aby podczas nalewania i wylewania kwasu nie zwilżyć nim słomy, ta bowiem mogłaby stać się samozapalną. Do pewnego stopnia zapobiega się temu, nasycając słomę i kosz odpadkowymi w fabrykach ługami, np. chlorku lub siarczanu magnezowego, soli kuchennej, ałunu i t. p. Balony z kwasem mocniejszym utwierdza się w skrzynkach ziemią krzemionkową.

Kwas azotowy mocny używa się do wyrobu nitrocelulozy (proch bezdymny, celuloid), nitrogliceryny (dynamit), nitrobenzolu, kwasu pikrynowego i t. p. Zwykły do czyszczenia lub nadgryzania metali—oddzielania złota od srebra—otrzymywania azotanów, wreszcie podczas otrzymywania kwasu siarkowego. Wyrabiany bywa u nas w fabrykach kwasu siarkowego, które używają go przeważnie na własne potrzeby. Ogólne zużycie nie jest wielkie, prawie wyłącznie przy obróbce metali.

Otrzymywany jako produkt poboczny kwaśny siarczan sodowy (kwaśny sulfat) w kawałach stopionych, używa się w pewnej ilości w farbiarstwie, zwykle zaś przerabia w piecach sulfatowych z solą kuchenną na siarczan obojętny.

Węglan sodowy (Soda, Na_2CO_3).

Otrzymuje się metodą Leblanca, amoniakalną lub przez elektrolizę. Materyałem wychodnim jest zawsze sól kuchenna (chlorek sodowy).

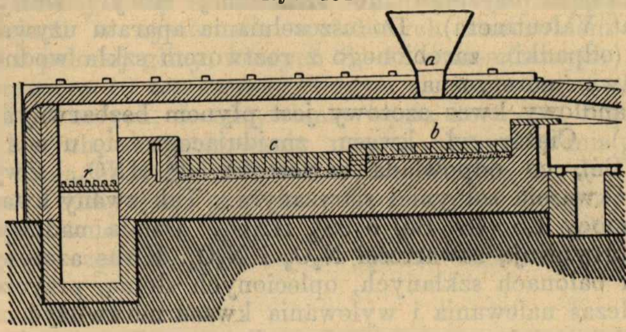
M e t o d a L e b l a n c a tak zwana od jej wynalazcy (1791 r) opiera się na wzajemnem działaniu w wyższej temperaturze siarczanu sodowego otrzymanego z soli kuchennej i kwasu siarkowego, węglanu wapnia i węgla. Siarczan sodowy z węglem daje obok bezwodnika węglowego, siarczek sodowy, a ten z węglanem wapnia sodę i siarczek wapnia:

$$Na_2SO_4 + 2C = 2CO_2 + Na_2S$$
$$Na_2S + CaCO_3 = CaS + Na_2CO_3.$$

Siarczan sodowy winien być porowaty, zawierać nie mniej 96% Na_2SO_4, wapień w kawałach wielkości orzecha możliwie czysty, bez

magnezyi (dolomitu) i krzemionki, węgiel kamienny o małej zawartości siarki (pirytu) i popiołu. Na 100 części sulfatu bierze się, względnie do jakości materyałów i sposobu następnego przerabiania, 40—80 cz. węgla i 90—120 cz. wapienia. Wypalanie odbywa się w piecu płomienistym (ryc. 134) w temperaturze jasnej czerwoności na trzonie 1—10 m długim i 1,5—3,0 m szerokim. Pojedyńczy ładunek wynosi od 150 do 3500 kg

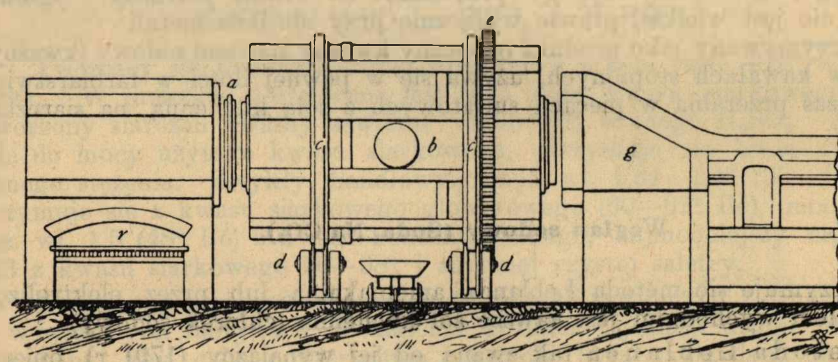
Ryc. 134.



Piec do topienia sody.

mieszaniny. Na dobę 6 do 18 ładunków. W Anglii trzon podzielony jest na dwie połowy, na część dalszą od ogniska narzuca się surowa mieszanina, na bliższej niższej reakcya się dokańcza. Przy częstem przerabianiu masy, ta się powoli topi, wydziela bezwodnik węglowy, nareszcie zaczyna gęstnieć i gdy z ciastowatej masy zaczną się wydzielać pęcherzyki palącego się tlenku węgla, wygarnia się ją do taczek żelaznych. Dobrze wypalone

Ryc. 135.



Piec obrotowy do topienia sody.

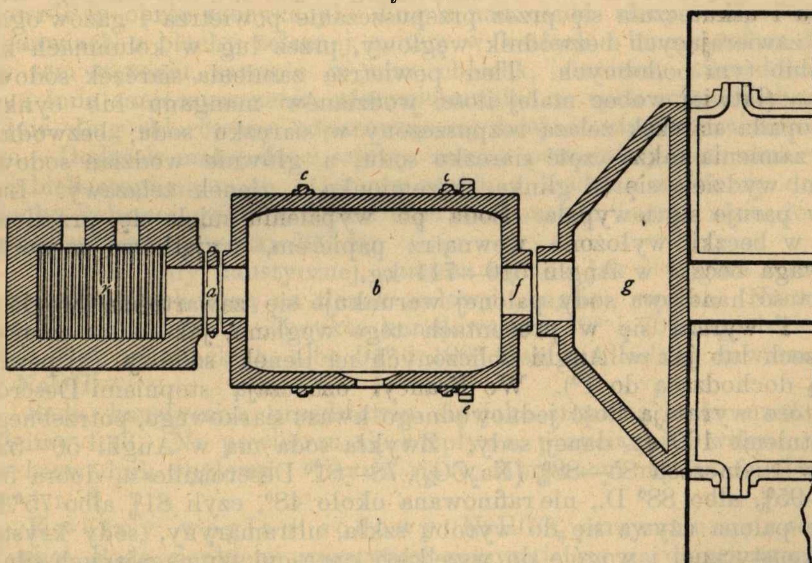
kuchy powinny łatwo wypadać ze skrzyń taczkowych, mieć powierzchnią żółtobrunatną, w odłamie szarą, nieco różową, być jednorodnemi i porowatemi; na powietrzu pochłaniając bezwodnik węglowy i wodę, rozpadać się powinny po dłuższym czasie na proszek.

Większe fabryki posiłkują się piecami mechanicznymi. Piec taki, zwany rewolwerowym, składa się z trzech części. Ogniska, obracającego

się cylindra, i komory osadowej dla porwanego z pieca pyłu. Cylinder, będący główną częścią pieca, zastępuje trzon zwykłego pieca sodowego, jest poziomy i obraca się około swej osi. Dokonywa się przez to dokładne przerabianie ogrzewanej mieszaniny. Zbudowany z blachy żelaznej około 13 mm grubej, wewnątrz wyłożony cegłą ogniotrwałą, Obejmujące go dwie zębate obręcze żelazne spoczywają na takichże trybach obracanych maszyną parową, przez co cylinder otrzymuje ruch obrotowy — raz na 4 minuty do 5 razy na jedną minutę. Przez dwa otwory okrągłe, koncentryczne, komunikujące z takimiż otworami stałego ogniska i komory osadowej, przechodzą gazy ogniskowe, ogrzewające piec. Ładowanie i opróżnianie pieca dokonywa się otworem bocznym na obwodzie pieca, który w tym celu nastawia się albo do góry, albo na dół. Zwykłe wymiary wewnętrzne cylindra są: średnica 2,5—3 m, długość 4,5—5 m, wyjątkowo 4:9 m. Dziennie piec taki przerabia 15 — 20 ton sulfatu, zużywając na ogrzanie 8—13 ton węgla kamiennego.

Kuchy sody surowej po wyjściu z pieca pozostawiają się przez dwie doby dla ostudzenia, rozbijają młotami na kawały ważące około 15 kg, i poddają wyługowaniu. Powinno się ono odbywać szybko i małą ilością

Ryc. 136.



Piec obrotowy do topienia sody (przekrój).

wody zimnej, która działając na bezwodny węglan sodowy i nieco tlenku wapnia w kuchach zawarte, sama się zagrzewa. Aparat do ługowania (Shanks) przedstawia baterye składającą się z 4 lub 5 skrzyń żelaznych po 4 metry w kwadrat mających, wysokich około 2 m, połączonych ze sobą rurami, i w razie potrzeby ogrzewanych parą. W odległości około 10 cm od dna, znajduje się drugie dno dziurkowane, na które narzuca się kuchy surowe. Woda nalewa się na kuchy dwa razy ługowane, wyciąga z nich resztki sody; ciśnieniem swojem wypycha ona dołem słaby ług w skrzyni znajdujący się na wierzch sąsiedniej skrzyni na kuchy raz ługowane,

skąd już mocny ług dosyca się na świeżych kuchach. Każda skrzynia zostaje naprzemian wycofywaną z obiegu dla usunięcia wyczerpanych i naładowania świeżemi kuchami. Operacya trwa nieprzerwanie, ług odpływający powien mieć 20—28° nigdy wyżej 32° Bé (około 23,25% materyi stałych) i temperaturę 35—40° C, niewyżej 45° C.

Otrzymany ług surowy, przerabia się na sodę kalcynowaną, w części na kaustyczną.

S o d a k a l c y n o w a n a (palona) niższych gatunków, otrzymuje się przez odparowanie i wypalenie ługu surowego. Parowanie uskutecznia się ciepłem straconem pieca sodowego, na panwiach żelaznych, ogniem dolnym lub górnym; to znaczy, że gazy z pieca ogrzewają wannę od dna lub przechodzą ponad powierzchnią płynu. W tym drugim przypadku, oszczędza się na opale lecz ług zanieczyszcza się pyłem unoszonym z pieca. Ostateczne odparowanie i wypalenie odbywa się w piecach płomienistych. Mała ilość trocin drzewnych dodana do wypalanej sody, spalając się daje bezwodnik węglowy, a ten zamienia siarczki i wodzian sodowy, zawarty w surowej sodzie, na węglan. Tak otrzymana soda ma wiele zanieczyszczeń; w części się je usuwa przez rozpuszczenie w wodzie, przefiltrowanie i powtórne parowanie i wypalenie. Dokładniejsze oczyszczenie polega na utlenieniu i nasyceniu bezwodnikiem węglowym (karbonizacya) surowego ługu i uskutecznia się przez przepuszczanie powietrza i gazów ogniskowych, zawierających bezwodnik węglowy, przez ług w kolumnach koksowych lub tym podobnych. Tlen powietrza zamienia siarczek sodowy na siarczan (łatwiej wobec małej ilości wodzianów manganu lub cynku) przez co opada siarczek żelaza rozpuszczony w siarczku sodu; bezwodnik węglowy zamienia także część siarczku sodu, a głównie wodzian sodowy na węglan; wydziela się tu glinka, krzemionka i tlenek żelazawy. Ług odsączony paruje się i wypala. Soda po wypaleniu miele się, przesiewa i pakuje w beczki wyłożone wewnątrz papierem, wyjątkowo w worki. Średnia waga beczki w Anglii 510—711 kg.

Wartość handlowa sody palonej warunkuje się zawartością węglanu sodowego i wyraża się w procentach tego węglanu, jak to ma miejsce w Niemczech lub jak w Anglii obliczonych na tlenek sodowy (z pewną nadwyżką dochodzącą do 1°). We Francyi oznaczają stopniami Descroizilles'a, które wyrażają ilość jednowodnego kwasu siarkowego, potrzebnego na zobojętnienie 100 cz. danej sody. Zwykła soda ma w Anglii 50—52°, ta sama w Niemczech 85—88% (Na_2CO_3), 78—81° Descroizilles'a, dobra 56° czyli 94—95%, albo 88° D., nie rafinowana około 48°, czyli 81% albo 75° D.

Soda palona używa się do wyrobu szkła, ultramaryny, sody krystalicznej i kaustycznej i wogóle do wszelkich operacyi wymagających silnej zasady.

S o d a k r y s t a l i z o w a n a, $Na_2CO_3 . 10H_2O$. Otrzymuje się zwykle przez krystalizowanie sody kalcynowanej z roztworu wodnego, nasyconego w 30 — 35°. Dodatek 1—3% siarczanu sodowego wpływa na wielkość i twardość kryształu—nie jest przeto uważany za zafałszowanie jeśli nie przechodzi wzmiankowanej ilości. Bezbarwne, zaduże kryształy, na powietrzu wietrzeją. Nie zwietrzałe zawierają 63% wody, przez co ta soda nie znosi kosztów dalekiego transportu. Ma zastosowanie w gospodarstwie domowem, do mycia i t. p. W nowszych czasach zastępuje ją z pewnem powodzeniem soda drobno krystalizowana w cienkie igiełki, jaka opada z roztworów wodnych w temperaturze blizkiej wrzenia, składu $Na_2CO_3H_2O$, a więc zawierające około 15% wody.

S o d a k a u s t y c z n a. (Wodzian sodowy NaOH). Otrzymuje się albo bezpośrednio z ługów sody surowej, albo przez kanstyzacyę już otrzymanego węglanu. W pierwszym razie za materyał służą ługi pokrystaliczne w czasie fabrykacyi, tworzące się — mocno zanieczyszczone — tak zwane ługi czerwone, zawierające wiele wodzianu sodowego. Ługi te nie karbonizują się, tylko po utleniu z nich powietrzem związków siarkowych—parują. Po odparowaniu do pewnego stopnia, opadają sole obce razem z węglanem sodowym, a ług z nich zlany, odparowany i stopiony daje sodę kaustyczną niższego gatunku. Niektóre fabryki do ładunku pieca sodowego dodają więcej wapienia przez co wyługowany ług surowy jest bardziej kaustyczny i odrazu na sodę kaustyczną się przerabia.

Zamiana na wodzian sodowy (kaustyzacya) węglanu wziętego w formie roztworu sody kalcynowanej lub ługów surowych, dokonywa się, w roztworach zawierających nie więcej 13% węglanu sodowego (18° Bé) wapnem palonem. W półkulistym kotle z lanego żelaza, zawiesza się w roztworze węglanu sodowego, druciany koszyk, w którym znajdują się kawały wapna palonego. Te lasując się, to jest łącząc się z wodą na wodzian, wytwarzają przy tem tyle ciepła, że ług ogrzewa się i z węglanu tworzy się wodzian sodowy: $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2NaOH + CaCO_3$ i węglan wapnia, który opada i po wysuszeniu i wypalaniu wprowadza napowrót w obrót fabrykacyi. Ług z nad osadu zlany, odparowuje się na panwiach z blachy żelaznej, potem w kotłach z lanego żelaza do 50 Bé. Przy tem stężeniu, zawarte w nim chlorek, siarczan, nierozłożony węglan i inne zanieczyszczenia, nierozpuszczalne w tych warunkach, osiadają na dnie. Ług sklarowany odparowuje się dalej do stopienia wodzianu sodowego. Dodatek małej ilości saletry utlenia pozostałe jeszcze zanieczyszczenia i bieli stopioną masę. Gotowy stopiony wodzian zlewa się do beczek z blachy żelaznej, gdzie krzepnie i po zalutowaniu beczki idzie do handlu. Średnia zawartość beczki 300 kg.

Wartość sody kaustycznej, oznacza się tak jak i węglan zawartością w procentach obliczoną na tlenek sodowy (Anglia), węglan (Niemcy) lub stopnie Descroizilles'a. Zwykła handlowa ma 60° i 70° angielskich czyli 100% i 118% niemieckich, albo 94° i 109° Descroizilles'a i zawiera 76 lub 89% NaOH.

Soda kaustyczna przedstawia się jako stopiona biała masa. Ciężar właściwy 1,13. Na powietrzu się rozpływa, przyciągając wilgoć, a następnie bezwodnik węglowy. Używa się w fabrykacyi mydła, fenolów, alizaryny i t. d.

K w a ś n y w ę g l a n s o d o w y $NaHCO_3$ otrzymuje się z sody krystalicznej. Soda cienkiemi warstwami rozsypuje się na dziurkowane blachy w komorach murowanych, przez które przepuszcza się strumień bezwodnika węglowego—naturalnego, z pieca wapiennego, ze spalenia koksu, wreszcie z izb fermentacyjnych. Soda pochłania bezwodnik węglowy, uwolniona woda krystaliczna odpływa z dna komory, zabierając ze sobą część rozpuszczonej sody i obce sole w niej zawarte — jak chlorek i siarczan sodowy. Kwaśny węglan po wysuszeniu stanowi proszek biały, lekki, używany w medycynie. Wyżej 65° C zaczyna tracić bezwodnik węglowy, dla tego podczas jego wyrobu należy unikać zagrzania komory.

Kwaśny węglan jest produktem przejściowym podczas wyrobu sody metodą amoniakalną, ale zawiera wtedy węglan amonowy.

Reszty powstałe po wyługowaniu sody z kuchów sodowych, wynoszące około 60% tychże, zawierają całą ilość siarki z wprowadzonego do

fabrykacyi siarczanu sodowego (a więc kwasu siarkowego względnie pirytu). Pomijając wartość siarki w nich zawartej, sama ich ilość [1]) była ciężarem dla fabryki, tym większym, że siarczek wapnia w nich zawarty, ulegając powolnemu rozkładowi zatruwał powietrze tworzącym się siarkowodorem, a okoliczne wody wielosiarczkami wapnia, gipsem i t. p. Dopiero pod koniec zeszłego wieku, pod wpływem tych niedogodności i konkurencyi sody amoniakalnej, zaczęto z nich siarkę dobywać. Rozmaite sposoby, któremi się posługują opierają się na następujących reakcyach: Siarczek wapnia, główna część składowa świeżo wyługowanych kuchów sodowych, po pewnym czasie, pod wpływem wody, a także bezwodnika węglowego przeistacza się w rozpuszczalny wodorosiarczek wapnia:

$$2CaS + 2H_2O = Ca(OH)_2 + Ca(SH)_2 \quad \text{i}$$
$$2CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + Ca(SH)_2$$

ten zaś w dalszym ciągu z bezwodnikiem węglowym wydaje siarkowodór.

Utworzony siarkowodór, albo spala się całkowicie tlenem powietrza i powstały bezwodnik siarkawy, wraz z parą wodną, wprowadza do komór ołowianych dla zamiany na kwas siarkowy, albo trzecią jego część tylko, spala na bezwodnik siarkawy, a ten z pozostałym siarkowodorem daje siarkę:

$$H_2S + O_3 = H_2O + SO_2 \quad \text{i} \quad SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S.$$

Tą drogą wydobywa się napowrót do 85% siarki z zużytego siarczanu sodowego. Instalacye wymagają wielkiego nakładu i tylko niektóre większe fabryki tą drogą siarkę wydobywają. W Anglii zakłady United Alcaly Comp rocznie przeszło 50 tysięcy ton takiej siarki produkują. Nosi ona nazwę regenerowanej i cechuje się wielką czystością.

Pewna część resztek sodowych służy także jako materyał do wyrobu podsiarczynu sodowego.

M e t o d a a m o n i a k a l n a wyrobu sody polega na podwójnej wymianie pomiędzy chlorkiem sodowym (solą kuchenną) i dwuwęglanem amonowym, w zimnych, wodnych roztworach, przyczem tworzy się chlorek amonowy (salmiak) i kwaśny węglan sodowy, prawie nierozpuszczalny w nizkiej temperaturze w roztworze nadmiaru soli kuchennej i salmiaku:

$$NaCl + NH_4HCO_3 = NH_4Cl + NaHCO_3.$$

Kwaśny węglan sodowy po ogrzaniu rozpada się na węglan obojętny (sodę) i bezwodnik węglowy:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Roztwór zaś salmiaku gotowany z wapnem lub magnezyą wydziela obok chlorku wapnia lub magnezu amoniak:

$$2NH_4Cl + CaO = CaCl_2 + H_2O + 2NH_3.$$

Amoniak z bezwodnikiem węglowym, wchodzą z powrotem w obieg fabrykacyi, pozostawiając jako jedyny wytwór uboczny chlorek wapnia (lub

[1]) W niektórych fabrykach powstały prawdziwe góry, zajmujące do 5 hektarów przestrzeni i dziesiątki metrów wysokości. Jedna z fabryk angielskich, z samych wód odpływających z pod nagromadzonych dawnych resztek, otrzymywała dziennie przeszło 7 ton siarki.

magnezu). Wapna do rozkładu salmiaku i bezwodnika węglowego, dostarcza wapień wypalony w piecu wapiennym.

Reakcya na pozór tak prosta, w zastowaniu okazała się trudną i trzeba było wieloletnich usiłowań, zanim ją Solvay (1876 r.) praktycznie w technice przeprowadził. Od niego też i metoda i soda tą metodą otrzymana noszą nazwę Solvay'owskiej.

Sól kuchenną w postaci zwykle na miejscu znajdującej się solanki, dosyca się solą kamienną lub warzonką do 24—25° Bé w aparacie podobnym do tego w jakim się ługuje Leblankowską sodę surową (Shanks'a). Z roztworu soli należy oddalić szkodliwie działające na dalszy przebieg fabrykacyi, sole wapnia i magnezu, co się uskutecznia osobno lub jednocześnie, z nasycaniem płynu, amoniakiem gazowym otrzymanym z salmiaku i wapna. Nieco węglanu amonowego zawartego w amoniaku strąca wapń i magnez jako węglany. Przez pochłanianie amoniaku i porwanej z nim pary wodnej, roztwór powiększa swą objętość zmniejsza gęstość na 13—16° Bé ogrzewa się, czemu zapobiega chłodzenie zimną wodą cyrkulującą rurami wewnątrz kotła. Roztwór nasycony amoniakiem, po odcedzeniu od opadłych węglanów nasyca się bezwodnikiem węglowym, wtłaczanym doń kompresorem ze zbiornika gazowego. Dokonywa się to w aparatach zwanych „absorberami“ (pochłaniaczami). Solvayowski absorber, jest okrągłą kolumną żelazną 10 — 20 m wysoką, w której znajduje się wiele poziomo jedna nad drugą ustawionych płyt dziurkowanych, w formie odcinków kulistych, wypukłością do góry obróconych i spoczywających na płytach płaskich z jednym otworem w środku. Cel ich jest ten, aby przepuszczając bańki gazu ku górze, dały także swobodne przejście dla spływu ciastowatego płynu i nie dozwalały na zmieszanie się dolnych warstw nasyconych z górnemi. Gaz zawierający około 30% bezwodnika węglowego, wtłacza się kompresorem, pod ciśnieniem $1^1/_2$ do 2 atmosfer do dna wieży, tu przez swe rozprężenie pochłania część ciepła utworzonego przez łączenie się z amoniakiem; dla całkowitego jednakże ochłodzenia trzeba jeszcze wieżę oblewać wodą zimną. Gdy płyn w niższej połowie wieży zostanie dostatecznie nasycony bezwodnikiem węglowym, wypuszcza się go dolnym otworem razem z utworzonym kwaśnym węglanem sodowym, płyn mniej nasycony z górnej połowy zajmuje jego miejsce, a wieża dopełnia się świeżym ługiem. Odchodząca ciastowata masa idzie na filtry dla oddzielenia płynu będącego roztworem salmiaku z nierozłożoną solą kuchenną, od kwaśnego węglanu sodowego. Jeśli temperatura absorbera była dość nizką to opadł prawie wszystek kwaśny węglan. Zawiera on zwykle 3—5% kwaśnego węglanu amonowego. Dla oddalenia go wraz z drugą cząsteczką bezwodnika węglowego, po opłukaniu i wysuszeniu, poddaje się kwaśny węglan wypaleniu. Jest to dość trudna operacya, idzie bowiem o to, aby sody nie przypalić i jednocześnie nie stracić węglanu amonu. Z pomiędzy rozmaitych aparatów, najczęściej posiłkują się w tym celu podłużną wanną żelazną, o półkulistym przekroju, ogrzewaną od dołu i zamkniętą u góry, aby gazy można było odprowadzić do kondensacyi. Wzdłuż wanny, na w obie strony naprzemian obracającym się wale, umocowane są skrzydła łopatkowe, które mieszają i zeskrobują mogącą się przypalić sodę, ze ścian wanny. Roztwor salmiaku po oddzieleniu kwaśnego węglanu sodowego zawiera jeszcze pewną ilość kwaśnego węglanu sodowego, oraz sól kuchenną, dla fabrykacyi stracone; destylowany z wapnem palonem (wyjątkowo z magnezyą) oddaje amoniak, który wprowadza się do nowej porcyi roztworu soli. Przez

wypalanie możliwie czystego wapienia w piecu wapiennym, otrzymuje się bezwodnik węglowy i wapno palone służące do rozkładu salmiaku.

Cała operacya nie jest jednak tak prostą i łatwą jakby to z tego opisu mogło się wydawać; posługuje się ona wielu aparatami pobocznemi, a i główne bywają rozmaitej i częstokroć odmiennej od opisanych konstrukcyi; soda w nich otrzymana nosi ogólną nazwę: amoniakalnej. Dogodną stroną tej metody jest to, że z materyałów pomocniczych zużywa tylko niekosztowny wapień i stosunkowo nieznaczne ilości amoniaku w formie siarczanu; część bezwodnika węglowego i względnie kosztowny amoniak, wraca napowrót w obieg fabrykacyi. Jedynym odpadkiem jest chlorek wapnia—niemający dotąd zastosowań; z nim traci się całkowita ilość chloru zawartego w podległym rozkładowi chlorku sodowym. Dla uniknienia tego, probują miejscami zamiast wapna, do odpędzenia amoniaku, używać magnezyi; otrzymany chlorek magnezu, przez odparowanie zamienia się na chlorek zasadowy, oddając część kwasu solnego. Praktyczne przeprowadzenie tej reakcyi przedstawia dość trudności. Słabą stronę metody amoniakalnej stanowi niekompletna zamiana chlorku sodowego na kwaśny węglan. Przeszło połowa soli wprowadzonej, odchodzi niezmieniona z roztworem chlorku wapnia, dla tej to przyczyny fabryki sody amoniakalnej mogą istnieć tylko w miejscowościach obfitujących w sól lub solanki, przy czem pożądaną jest obecność na miejscu wapienia i węgla. W takich warunkach otrzymana soda ceną i gatunkiem wiele przewyższa sodę Leblankowską, która coraz bardziej wychodzi z użycia.

Dla otrzymania 100 cz. sody amoniakalnej potrzeba 200—220 cz. soli w formie solanki, to jest około dwa razy więcej niż wskazuje teorya, 90—120 cz. węgla, w tem część koksu, 100—150 cz. wapienia i około 1—$1^1/_2$ cz. siarczanu amonowego, dla pokrycia strat amoniaku podczas fabrykacyi.

Soda amoniakalna różni się od Leblankowskiej względnie mniejszą wagą; gdy 1 m^3 sody Leblankowskiej waży ca. 1200 kg, amoniakalnej tylko 760—800 kg, co ją czyni mniej pożądaną w wyrobie szkła i ultramaryny; za to mniej ma materyj obcych i zawartość w niej węglanu sodowego wynosi do 98—99% przy nieznacznych ilościach chlorku i siarczanu.

Ogólną produkcyę sody w Europie i Stanach Zjednoczonych szacują na blizko $1^1/_2$ miliona ton rocznie, z czego $^2/_3$ do $^3/_4$ przypada na sodę amoniakalną. Potrzeby Rosyi, a w części i Królestwa przeważnie zaspakajają trzy fabryki sody amoniakalnej, będące w związku z Solvay'owskiemi, we wschodnich guberniach, i jedna sody Leblankowskiej na północo-wschodzie. W Królestwie wysoka cena soli nie sprzyja zakładaniu fabryk sodowych. Istniejąca w Zagłębiu Dąbrowskiem fabryka posiłkuje się elektrolizą (p. w miejscu właściwem) soli kuchennej, opierając się na wyrobie chlorku wapnia i czystej sody kaustycznej. Do ósmego dziesiątka ubiegłego stulecia, fabryka pod firmą Kijewski i Scholtze wyrabiała znaczne ilości sody krystalicznej (i ałunów) z kryolitu, minerału grenladzkiego. Tu i owdzie istniejące instalacye do przekrystalizowywania sody palonej na krystaliczną nie mogą być zaliczone w poczet fabryk sodowych.

Chlor.

Znaczne ilości kwasu solnego, tworzące się podczas wyrobu sody metodą Leblanca, spożytkowują się przeważnie dla otrzymania chloru,

w formie suchego chlorku wapnia lub płynnego, jako chlor skroplony. Chlorowodór (kwas solny) utleniony daje wodę i chlor:

$$2HCl + O = H_2O + 2Cl.$$

Utlenienie uskutecznia się dwutlenkiem manganowym naturalnym, tak zwanym braunsztynem, sztucznie wytworzonym czyli szlamem Weldona, wreszcie tlenem powietrza w obecności chlorku miedziowego (sposób Deacona). W ostatnich czasach znaczne ilości chloru otrzymuje się przez elektrolizę soli kuchennej (p. na miejscu właściwem).

W sposobie Weldona, rozkłada się chlorowodór będącym w obiegu dwutlenkiem manganowym (i wapna), tak zwanym szlamem Weldona, a w miarę jego wyczerpywania i przez rozpoczęcie fabrykacyi — braunsztynem. Kwas solny — taki jak wychodzi z aparatu kondensacyjnego, a więc jeszcze ciepły, mocy 16—20° Bé wprowadza się do skrzyni z płyt granitowych, z lawy Volvic lub piaskowcowych, wygotowanych w smole kamiennej, formy słupa sześcio lub ośmiościennego, o powierzchni ca. 4 m^2 i 3 m wysokiej, opatrzonej odpowiednimi otworami dla doprowadzania materyałów i odprowadzania gazu i pozostałego ługu. Do ciepłego kwasu doprowadza się ciągłym strumieniem szlam manganowy, następuje wydzielanie się chloru, któremu pod koniec dopomaga ogrzanie parą wodną. Szlam manganowy z chlorowodorem daje chlor i chlorki manganu i wapna powstające w ługach:

$$2MnO_2 . CaO + 10HCl = 2MnCl_2 + CaCl_2 + 5H_2O + 4Cl.$$

Zobojętnia się je wapnem dla strącenia żelaza i glinki, osadza następnie nadmiarem wapna mangan w postaci wodzianu manganu i wapnia o składzie $2Mn(OH)_2 + Ca(OH)_2$, ten zaś pod działaniem tlenu powietrza daje związek dwutlenku manganu z wodzianem wapnia o składzie $2MnO_2 . CaO + x H_2O$. Operacya strącania manganu i utlenienia osadu, dokonywa się w cylindrach żelaznych 7—10 m wysokich i 2—4 m średnicy mających, strumieniem powietrza wpędzanym od dołu pompą kompresyjną, w temperaturze 60—70° C. Utleniony, prawie czarny osad, po ustaniu opłukuje się wodą od pozostałego chlorku wapnia i służy do następnej zamiany kwasu solnego na chlor. Odchodzący chlorek wapnia zawiera około 70% chloru wprowadzonego w formie kwasu solnego do fabrykacyi. W metodzie więc tej oszczędza się na braunsztynie, lecz nie liczy się ze stratą kwasu solnego.

Wolny od tej wady i dla tego więcej stosowany jest sposób Deacon'a. Sposób ten, mogący się nazywać sposobem kontaktowym, polega na szczególnej własności soli miedziowych, a w szczególności chlorku miedziowego—utleniania nieograniczonych ilości chlorowodoru, tlenem powietrza w temperaturze około 400° C na wodę i chlor, samą tylko swoją obecnością. Chlorek miedziowy działa tu podobnie jak platyna przy utlenianiu bezwodnika siarkawego na bezwodnik siarkowy, i jak tam, mała ilość pyłu a zwłaszcza arsenu niszczyła wpływ platyny, tak tu podobny wpływ wywiera kwas siarkowy. Reakcya ma miejsce w granicach temperatur 355—400° C.

Chlorowodór, możliwie wolny od kwasu siarkowego, wprost z pieca sulfatowego lub wydzielony z kwasu siarkowego, w rurowych przegrzewaczach doprowadzony do temperatury 400° C, wprowadza się do bateryj z 6—10 komór składających się. Każda komora, 4—5 m^3 objętości mająca

wypełniona jest kulkami z wypalonej gliny, około 15 mm średnicy, napojonemi roztworami chlorku miedziowego. W komorach utrzymuje się w miarę potrzeby przez zewnętrzne ogrzewanie, stałą temperaturę 370 do 400° C. Gazy po wyjściu z komór reakcyjnych chłodzą się i przepłukują roztworem chlorku wapnia od nierozłożonego chlorowodoru osuszają kwasem siarkowym.

Metoda Deacona daje możność wydzielenia prawie wszystkiego chloru w kwasie solnym zawartego obchodzenia się bez braunsztynu, jest jednak trudną w prowadzeniu, fabrykacya podlega częstym przerwom i daje chlor mocno rozcieńczony azotem powietrza.

Chlor otrzymany z braunsztynu lub szlamu manganowego opłukany od chlorowodoru roztworem chlorku wapnia, osuszony, sprasowany pompami tłoczącemi do 12 atmosfer lub ochłodzony do —50° C, skrapla się w ciecz zieloną, która w cylindrach żelaznych obejmujących około 60 kg płynnego chloru bywa przesyłana do miejsc zapotrzebowania. Wogóle jednak przemysł posiłkuje się chlorem w dogodniejszej formie, a mianowicie proszku, jakim jest chlorek wapna (wapno bielące).

Chlorek wapna.

Otrzymuje się przez nasycenie wodzianu wapnia (wapna gaszonego) chlorem. Wapno dobrze zlasowane, zawierające około 4% wody ponad wodą związkową, rozrzuca się warstwą na 10 cm grubą na dnie skrzyń z płyt piaskowcowych wygotowanych w smole kamiennej. Skrzyniom dają rozmaite wymiary 4,6 do 26 m długości, przy wysokości 1—2 m. Do skrzyń doprowadza się rurami kamiennemi, chłodny, opłukany od kwasu solnego i możliwie suchy chlor. Wapno dość szybko go pochłania, przyczem się zagrzewa; dopływ chloru należy wstrzymać, gdy temperatura podnosi się do 25° C, powyżej bowiem obok chlorku zaczyna się tworzyć chloran wapnia, a około 50° C i cała robota będzie straconą. Im gaz doprowadzany obfitszy jest w czysty chlor, tem pochłanianie go łatwiej się odbywa. Chlor otrzymany metodą Deacon'a jest mocno rozcieńczony azotem i w części powietrzem (zawiera około 8% chloru), wapno go nie łatwo absorbuje, i nie tylko nie ma obawy zbyt szybkiego wzajemnego działania, lecz przeciwnie ułatwiać je należy, przez mieszanie i ciągłe odnawianie powierzchni zetknięcia gazu z wapnem. Dlatego w komorze pochłaniającej dają kilka pięter, na których wapno w cienkich warstwach od czasu do czasu się przerabia. Lepiej jeszcze działają aparaty mechaniczne, w których wapnu daje się ciągły ruch w kierunku przeciwnym prądowi gazowego chloru.

Chlorek wapna, którego budowa chemiczna nie jest dobrze wyjaśnioną, ma w stanie idealnym skład chemiczny odpowiadający wzorowi: $Ca(OCl)_2CaCl_22H_2O$, t. j. zawiera 49% chloru. Pod działaniem kwasów cała ta ilość chloru zostaje wydzieloną:

$$Ca(OCl)_2CaCl_22H_2O + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + 4H_2O + 4Cl.$$

W rzeczywistości jednak najstaranniej wyrobiony chlorek wapna nie wydaje tej ilości. Wartość chlorku w handlu warunkuje się procentową ilością wytwarzanego chloru; zwykły dobry na 34 — 37% znajduje się jednak i taki co zawiera tylko 25—30%.

Chlorek wapna jest proszkiem białym, nieco się zlepiającym, o charakterystycznej woni, w części w wodzie rozpuszczalnym. Na powietrzu, pod wpływem bezwodnika węglowego, a zwłaszcza wilgoci, rozkłada się; tak samo działa nań światło, przyczem zmniejsza się jego procentowość. Dla tego w fabrykach pakują chlorek wapna w beczki z drzewa suchego, wyklejone wewnątrz papierem, a nawet częstokroć wylane zaprawą gipsową. Pomimo tych ostrożności, procentowość chlorku z czasem się zmniejsza w stosunku nieraz do $^1/_2\%$ miesięcznie. Przechowywany w miejscach wilgotnych może rozsadzić beczki, w których jest zapakowany. Obecnie coraz większe ilości chlorku wapna wyrabiają przez elektrolizę soli kuchennej, jak to czyni fabryka w Królestwie. Chlor płynny w mniejszych odległościach silną czyni mu konkurencyę.

Na 1 tonę chlorku wapna potrzeba 600—650 kg wapna gaszonego i około 5 ton kwasu solnego—przy metodzie Weldona. Chlorku wapna używa się do bielenia papieru, tkanin i t. p., a także jako środek dezynfekcyjny.

Chloran potasu.

Zazwyczaj wyrabia się go elektrolitycznie (p. niżej) lub też sposobem dawnym, wprowadzając chlor do gorącego mleka wapiennego i następnie rozkładając chloran wapniowy chlorkiem potasu. Pierwszy z nich jest związkiem rozpływającym się i niepodatnym do wyrobu w postaci stałej; gdy natomiast chloran potasu z trudnością rozpuszcza się w wodzie. Mleko wapienne chciwie pochłania Cl, przez co nawet chlor bardzo rozcieńczony, np. Deaconowski, nadaje się do tego celu. Reakcya ma w ogólności przebieg:

$$6Ca(OH)_2 + 12Cl = Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2 + 6H_2O,$$

bardzo szybki na gorąco, powolny na zimno; reakcyę przyspiesza niewielki nadmiar chloru. Tworzy się najpierw podchloryn, który z odrobiną wolnego kwasu rozkłada się na chloran i chlorek:

$$3KClO = KClO_3 + 2KCl.$$

Sposób otrzymywania. W naczynia surowcowe z mieszadłem, napełnione mlekiem wapiennem, wprowadzamy chlor Deaconowski, aż do różowego zabarwienia płynu (powstaje nadmanganian wapnia); energiczna reakcya pomiędzy chlorem i wapnem podnosi temperaturę do 40—50^0, co przyspiesza tworzenie się chloranu. W płynie zobojętnionym i przesączonym rozpuszczamy chlorek potasu; spada chloran potasowy. Po odparowaniu i ochłodzeniu ługu pokrystalicznego zapomocą maszyn oziębiających, wydziela się znaczna jeszcze ilość chloranu; resztę ($^1/_4$ całego chloranu) rozkładamy kwasem solnym, wyzyskując ją na chlor. Niekiedy wapno zastępujemy z korzyścią przez magnezyę. Surowy chloran przez krystalizacyę oczyszcza się od chlorków. Do wytworzenia 1 części chloranu potasu potrzeba 7 razy więcej chloru, niż do wyprodukowania 1 cz. chlorku bielącego; teoretycznie traci się 83%, w praktyce zaś jeszcze więcej chloru, uchodzącego w postaci chlorków w wodach odpadkowych.

Chloran sodu, $NaClO_3$, masowo również bywa produkowany, jakkolwiek z powodu znacznej swej rozpuszczalności trudno jest go wydzielić z ługów. Po nasyceniu chlorem mleka wapiennego, wsypuje się NaCl

i płyn pozostawia do wykrystalizowania $CaCl_2$; resztę wapna strąca się siarczanem sodu i przez krystalizacyę oddziela $NaClO_3$ od NaCl.

100 części wody w temperaturze 20° rozpuszczają 99 części $NaClO_3$, a tylko 7,3 części $KClO_3$.

Chloranów potasu i sodu używa się w charakterze związków utleniających w przemyśle farbiarskim, do druku tkanin i do wyrobu zapałek szwędzkich; sól sodowa, z powodu łatwej rozpuszczalności, nieraz chętniej bywa stosowaną, niż potasowa.

Inne źródła chloru.

Doniosłem jest wielce zadanie wydobycia chloru względnie chlorowodoru z ługów odpadkowych w fabrykacyi sody systemem amoniakalnym. Solvay chciał wytwarzać chlor przez prażenie $CaCl_2$ z krzemionką lub gliną. Mond oziębiając ługi salmiakowe, wydzielał stały chlorek amonu, zamieniał go w parę i w tej postaci zdysocyowanej prowadził ponad MgO (+KCl); chlorowodór łączył się z MgO na $MgCl_2$, a NH_3 wędrował dalej. Chlorek magnezu prażony w dostępie powietrza, rozkładał się na MgO i chlor. Te i inne jeszcze metody wyzyskania chloru w procesie amoniakalnym nie dały jak dotąd żadnego rezultatu dodatniego.

W przerobie soli stasfurckich rok rocznie uchodzi w wodach odpadkowych 200—300 mil. kg $MgCl_2$. Zużytkowanie ich jest rzeczą wielce pożądaną. Roztwór chlorku magnezu odparowywany wydziela połowę HCl, pozostawiając tlenochlorek magnezowy, który w strumieniu pary wodnej do reszty rozkłada się na MgO i HCl. Bezwodny zaś chlorek lub tlenochlorek magnezu, prażony w powietrzu, oddaje chlor, ale tylko wtedy całkowicie, jeśli nie ulega stopieniu i pozostaje porowatym. Procesy te po raz pierwszy zastosowane zostały przez Weldona-Péchineya w Salindres (na południu Francyi) w celu wyzyskania ługów po wydzieleniu NaCl z wody morskiej. Wkrótce jednak zostały zaniechane.

W roku 1890 w Nowym Stasfurcie wprowadzono przerób ługów magnezowych w piecu muflowym o podwójnym trzonie; na górnym stężone ługi ulegają wysuszeniu, na dolnym tlenochlorek Mg poddany jest prażeniu do czerwoności, wśród przepływu powietrza. Gaz chlorowy ma skład podobny do Deaconowskiego; po usunięciu zeń HCl, chlor idzie na wyrób chloranu. Sposób powyższy związany jest z fabrykacyą potażu według metody magnezowej (patrz str. 198).

W Leopoldshalli z $MgCl_2$ wydobywają tylko HCl, co daleko łatwiej się uskutecznia. Zagęszczone ługi odpadkowe miesza się z MgO na płyty, o zawartości 40% $MgCl_2$, 10% MgO i 48% H_2O. W piecu szybowym płyty wypala się w obecności pary wodnej. Chlorowodór, zanieczyszczony gazami paleniskowemi pochłania się w wieży ze spływającą z góry wodą. Wyprażoną masę z zawartości 85% MgO i 15% $MgCl_2$ proszkuje się, wymywa i przepala; w tym stanie MgO częściowo wraca do fabrykacyi. I ta metoda nie wiele ma widoków na powodzenie.

Elektroliza chlorków metali alkalicznych.

Od kilku lat dziesiątków wytwarzamy chlor, chlorek bielący obok wodzianów potasu i sodu, oraz chlorany i płyny bielące przez elektrolizę chlorku potasu lub sodu.

Gdy roztwór soli jakiejś przewodzi prąd elektryczny jej części składowe, naładowane elektrycznością czyli tak zwane jony, wędrują do biegunów: jon dodatni, np. $\overset{+}{Cu}$ w roztworze siarczanu miedzi, do bieguna odjemnego czyli katody, jon odjemny $\overset{-}{SO_4}$ do bieguna dodatniego—anody; tam tracą swe ładunki, wydziela się wtedy na katodzie miedź, na anodzie SO_4, który natychmiast z wodą daje H_2SO_4 z wydzieleniem tlenu. Jeśli anoda jest miedziana, SO_4 zamiast rozkładać wodę rozpuszcza miedź na $CuSO_4$. Reakcyi pierwotnej towarzyszą zwykle uboczne; w roztworze, naprzykład soli kuchennej, znajdują się jony $\overset{+}{Na}$ i $\overset{-}{Cl}$; otóż zamiast metalicznego sodu przy anodzie tworzy się wodór i NaOH; podobnie chlor dyfunduje do przedziału anodowego i z NaOH wiąże się na podchloryn.

Tylko wolne jony uczestniczą w przewodzeniu prądu. Arrhenius dowiódł w 1887 roku, że elektrolity: sole, nieorganiczne kwasy i zasady w roztworze wodnym w przeważnej części zdysocyowane są na jony (dysocyacya elektrolityczna).

Według prawa Faradaya każda wartościowość jonu obdarzona jest jednakowym ładunkiem elektryczności; 1 gram H do swego wydzielenia wymaga dopływu 96500 coulombów czyli 96500 amperów w ciągu 1 sekundy; tyleż elektryczności spotrzebowują 107 g Ag lub 31,6 g Cu z soli miedziowej, wzgl. 63,1 g Cu z miedziawej. Ale ładunki na rozmaitych jonach nie z jednakową siłą są przytrzymywane—z jonem spojone. Inaczej powiedziawszy, zawartość energii elektrycznej, czyli iloczynu z siły prądu (w amperach) przez napięcie (w woltach)—na pojedyńczą wartościowość jest w rozmaitych jonach rozmaita. Miarą energii elektrycznej jest Wolt-Amper, czyli Watt; równa się 0,24 małym kaloryom. Napięcie prądu płynącego przez elektrolit, zużywa się częściowo na zniweczenie oporu (energia elektryczna przemienia się w cieplną) częściomo zaś na przezwyciężenie napięcia przeciwnego, spowodowanego przez ciała, jakie się wydzielają przy elektrodach, to drugie napięcie objawia się w t. zw. polaryzacyi, której wysokość zależy od chemicznych własności ciał; zależnie od ich powinowactwa spada lub się podnosi.

Złączmy równolegle 100 elementów Daniela po 1,1 wolta, a otrzymamy prąd wielkiej, co prawda, siły, lecz o małem napięciu; rozłoży on roztwór azotanu srebra, lecz nie rozłoży wody zakwaszonej lub, co najwyżej przez króciutką chwilę, dopóki polaryzacya gazów wodoru i tlenu nie stanie temu na zawadzie. Z dwoma natomiast łańcuchowo związanymi elementami Daniela, dającymi prąd 2,2 woltowy, osiąga się z łatwością rozkład wody.

Według prawa Ohma, siłę prądu, J, wyznaczają w zupełności: siła elektrobodźcza (napięcie) E i opór W, w myśl równania $J = \frac{E}{W}$. W przypadku elektrolizy napięcie rozkładowe, e, elektrolitu działa w kierunku przeciwnym do siły elektrobodźczej zródła, tak iż musimy wielkość e wprowadzić do równania pisząc $J = \frac{E-e}{W}$; opór roztworu elektrolizowanego mieści się już w W. Napięcie rozkładowe, e, zależy przedewszystkiem od procesu, zachodzącego w elektrolizie; może być z równania powyższego wyliczone, jeśli znamy J, E i W. Naprzykład napięcie rozkładowe NaCl w procesie: $NaCl + H_2O = NaOH + H + Cl$ wynosi z wyliczenia 2,2—2,3 wolta.

Wydajność chloru i wodzianu sodu zależy według prawa Faradaya od siły prądu J; zużycie zaś energii całkowitej równa się iloczynowi z siłą prądu przez napięcie. Tym więc korzystniej pracujemy, im mniejsze jest napięcie rozkładowe lub—ze względu, że e jest dane — im niższy opór kąpieli odpowiednio do równania $J = \frac{E-e}{W}$. Opór zmniejszamy przez zbliżenie elektrodów lub przez stosowanie stężonych i, jeśli możliwe, gorących roztworów, które przewodzą lepiej, niż rozcieńczone i zimne. Opór zwiększa się w razie użycia diafragmy czyli przepony, jaką się nieraz stosuje dla oddzielenia przestrzeni katodowej od anodowej lub odwrotnie.

Chcąc elektrolizować szybko, używać trzeba prądów silnych; wymaga się wtedy większych napięć, niż w pracy z prądami słabymi. W elektrolizie, naprzykład, soli kuchennej do uzyskania w ciągu sekundy 39,8 g NaOH + 1 g H + 35,2 g Cl zapomocą prądu 4 woltowego, zużyć należy 4×96.500 woltów = 524 koni parowych [1]). Prąd 5-ciowoltowy do wyprodukowania tej samej ilości traci tylko $^5/_4$ energii powyższej.

Ponieważ równe ilości cząsteczek KCl i NaCl spotrzebowują do rozłożenia mniej więcej jednakową ilość energii elektrycznej, przeto wyrób 55,7 kg KOH tyleż kosztuje, co i 39,8 kg NaOH, pominąwszy naturalnie wartość materyałów surowych. Produkcya elektryczna wodzianu potasu opłaca się lepiej, niż wodzianu sodu, to też obecnie KOH wyrabiany jest na drodze wyłącznie elektrolitycznej, gdy NaOH dopiero od niedawna i to w dość ograniczonej ilości tą metodą się wytwarza.

Bardzo różnorodnymi są produkty elektrolizy chlorków metali alkalicznych, a to zależnie od procesów drugorzędnych, które w rozmaitych kierunkach mogą przebiegać. Wodziany potasowców otrzymuje się obok chloru, jeśli elektrody oddzielić przeponą i nie dopuścić do mieszania się płynów, anodowego z katodowym; w przeciwnym razie utworzy się podchloryn a następnie chloran. Odróżniamy więc sposoby fabrykacyi: chloru i KOH wzgl. NaOH, dalej podchlorynu i wreszcie chloranu.

Chlor i wodzian potasu. Istnieją trzy metody: 1) przeponowa, 2) rtęciowa i 3) dzwonowa.

Metoda przeponowa była początkowo najlepszą. W roku 1890 wprowadziło ją towarzystwo „Elektron“, wybudowawszy najpierw zakład próbny a w kilka lat później wielką fabrykę w Biterfeldzie. Podobny system przeponowy zastosowali Hargreaves i Bird w Anglii.

Najistotniejszym w niej punktem jest wyrób przepony o odpowiedniej porowatości i dostatecznej trwałości. Papier pergaminowy i słabo wypalona glina nie są trwałe. Płyty wzgl. warstwy z azbestu, ziemi okrzemkowej, piasku lub mydła (nierozpuszczalnago w NaCl i NaOH) bywają tu i owdzie stosowane. Towarzystwo „Elektron“ posiłkuje się płytami cementowemi, formowanemi z dodatkiem soli rozpuszczalnych, które po stwardnieniu cementu zostają wyługowane. Za anody służą pręty z grafitu retortowego, powtórnie wyżarzonego lub z węgla sztucznego, w tym celu węgiel drzewny i smoła po wyprasowaniu wypala się w wysokiej temperaturze. Węgla tego nie zgryza chlor, ale zjada go tlen in statu nasc. oraz podchloryn, przez co chlor elektrolityczny zanieczyszczony jest zawsze dwutlenkiem węgla. Zupełnie wytrzymałe, ale za to

[1]) 1 koń par. = 75 kg po 9,81 woltów, czyli 1 koń par. = 736 woltów.

drogie są anody platyno-irydowe (10% irydu). Na katodzie zawiesza się blachy żelazne lub niklowe.

Häussermanna wanna elektryczna posiada sześć przepon. W każdem z wązkich naczyń przeponowych mieści się płyta węglowa o dużej powierzchni; płyty złączone są równolegle z biegunem dodatnim; zewnętrzne zaś naczynie żelazne z biegunem odjemnym. Pomiędzy przeponami, w płynie katodowym wiszą blachy. Roztwór chlorku K lub Na wprowadzamy przez rurę do przestrzeni anodowej. Jony K wzgl. Na wędrują przez przeponę do wspólnego przedziału katodowego, gdzie z wydzielanym wodorem tworzą NaOH wzgl. KOH. W miarę postępu elektrolizy do płynu anodowego dorzucamy stałego NaCl wzgl. KCl. Chlor wędruje do przestrzeni anodowej, zbiera się w zamkniętem naczyniu przeponowem i uchodzi. Jeśli chcemy zużytkować wodór, musimy i naczynie zewnętrzne zamknąć hermetycznie. Dla zmniejszenia oporu staramy się o możliwie dużą powierzchnię elektrodową, o cienką warstwę płynu o wysokie stężenie i o podniesienie temperatury kąpieli. Prąd ma 100—200 amp. na m^2 i 4 wolty. Aby zużytkować prąd pierwotny, nietransponowany o wysokiem napięciu łączymy ze sobą większą ilość wanien łańcuchowo.

Wyzyskanie całkowite chlorków jest w tej metodzie niemożliwe. Skoro stężenie wodzianu dosięgnie pewnej wysokości, jony jego Na i OH zaczynają brać udział w elektrolizie, powodując reakcye uboczne: przy katodzie $Na + H_2O = NaOH + H$, zaś przy anodzie $2OH = H_2O + O$. Rezultatem elektrolizy wodzianu jest rozkład wody, proces nie tylko bezużyteczny, ale i szkodliwy, gdyż in statu nasc. zżera anodę węglową i tworzy CO_2. Elektrolizę przerywamy, kiedy rozkładowi uległo trochę mniej niż połowa chlorku metalu alkalicznego. Wtedy przez kurek wypuszczamy ług, o zawartości 10% KOH (NaOH) i około 15% KCl (NaCl); przez odparowanie i wykrystalizowanie usuwa się KCl wzgl. NaCl, czemu sprzyja mała rozpuszczalność chlorków w stężonych ługach żrących. W płynie prócz tego znajdujemy odrobiny chloranu, powstałego na skutek przenikania chloru przez przeponę.

Odparowania ługów zazwyczaj dokonywamy w próżni, w przyrządach, jakiemi się oddawna posiłkują cukrownie. Parownica zrobiona jest z żelaza lanego. Przyrządy pracują daleko taniej od innych.

Solvay zbiera pływającą na rtęci ortęć sodową i rozkłada ją zzewnątrz wanny elektrolitycznej. Aby zaś uchronić rtęć od wpływu chloru, dyfundującego aż do dna, przepuszczał on ponad powierzchnią rtęci strumień roztworu potasowca. Metoda rtęciowa daje 20%-wy ług.

Trzeci sposób t. zw. dzwonowy jest najnowszym i, kto wie, czy nie najlepszym; wynaleziony został przez fabrykę chemiczną w Aussigu i od roku 1898 tamże stosowany. Nie wymaga ani przepony, ani rtęci. Płyny: katodowy i anodowy rozdzielone są dzięki rozmaitym swym ciężarom właściwym.

Wanna kamionkowa i takiż dzwon napełnione są stężonym zimnym roztworem chlorku sodu; w przestrzeni zewnętrznej wiszą dwie blachy żelazne, złączone z biegunem odjemnym i pogrążone równo z brzegiem dzwonu; anoda węglowa mieści się w dzwonie. Po zamknięciu obwodu jon $\overset{+}{Na}$ wędruje ku wewnątrz, tam się rozkłada i tworzy ług sodowy, który jako cięższy opada na dół; przeciwnie jon $\overset{-}{Cl}$ wędruje do dzwonu

i w postaci chloru uchodzi. Pomiędzy warstwą ługu, a zawierającą chlor warstwą górną w dzwonie, mieści się warstwa obojętna rozdzielająca obie poprzednie. W miarę trwania elektrolizy warstwa ta przesuwa się ku +P wskutek szybszej wędrówki jonów chlorowych, niż jonów sodowych. Otóż jeśli dopływać będzie wciąż świeży roztwór chlorku sodu, a równocześnie odpływać ług, to przy pewnej ich szybkości warstwa rozgraniczająca nie ruszy się z miejsca, zapełni zawsze dalszą przestrzeń dzwonu. Nawiasem mówiąc jon potasowy, $\overset{+}{K}$, posiada taką samą szybkość wędrowania, co i $\overset{-}{Cl}$.

Można też elektrolizować stopiony NaCl; na katodzie umieszczamy wtedy ołów stopiony, który wchłania sód metaliczny, podobnie jak rtęć w sposobie rtęciowym. Ale trudność w przygotowaniu naczyń do stopów i wielka lotność stopionego NaCl (p. topl. 775°) czynią tę „suchą“ metodę w przemyśle wielkim niewykonalną.

Elektryczny KOH usunął zupełnie produkt innej fabrykacyi. Wodzian sodu również w znacznych ilościach bywa wytwarzany elektrolitycznie; a chlorek bielący, tą drogą fabrykowany zagarnął już $^1/_4$ produkcyi ogólnej chlorku. Ciekłego chloru też dostarcza elektroliza. Tu i owdzie produkt uboczny, wodór, komprymuje się i w bombach stalowych sprzedaje.

Nie jest bez znaczenia wyrób chlorowodoru z elektrolitycznego chloru i wodoru; substancyą kontaktową jest węgiel drzewny.

Wyrób chloranów na drodze elektrolitycznej.

Francuzi Gall i Montlaur opracowali metodę wyrobu chloranu przez elektrolizę; pierwszą fabrykę podobną założono w 1890 r. w Vallorbes (na południu Szwajcaryi). Wkrótce powstały i inne: w Szwecyi, Finlandyi, na Niagarze. Obecnie chlorany potasu i sodu prawie wyłącznie wyrabiają się elektrolitycznie i to w takiej ilości, że cena ze 100 mk za 100 kg $KClO_3$ spadła do 55—60 mk, uniemożliwiając produkcyę dawną.

Aby otrzymać chloran, nie wypuszczamy chloru w elektrolizie, ale go wiążemy natychmiastowo przez ług, wytwarzający się przy drugim biegunie. Elektrolizę prowadzi się przy użyciu elektrod platynowo irydowych, bez przepony i w roztworze obojętnym lub co najwyżej w początku słabo alkalicznym, aby nie tracić chloru. Dodatek alkaliów czyni pracę dogodną, ale powoduje straty prądu wskutek rozkładu wody. Lepsze wydajności osiąga się w roztworze obojętnym albo, zwłaszcza później, słabo kwaśnym, wydzielony kwas podchlorawy ułatwia powstawanie chloranu: $NaOCl + 2HOCl = NaClO_3 + 2HCl$. Wydajność znacznie powiększa się przez obecność chromianu, który zmniejsza redukcyę podchlorynu przez wodór katodowy. Redukcyę tę obniża również wysoka gęstość prądu na katodzie. Chloran opiera się dość skutecznie działaniu prądu.

W czasie elektrolizy temperaturę kąpieli podnosi się do 40° i wyżej. Płyn ciepły i nasycony chloranem potasu wypuszczamy, ochładzamy dla wykrystalizowania $KClO_3$ i, nasyciwszy chlorkiem potasu, znów wlewamy do wanny. W wyrobie $NaClO_3$ płyny muszą być odparowywane i produkt przekrystalizowany.

Jeśli zawartość chlorku obniży się do 5% lub mniej, zaczyna powstawać nadchloran sodu, $NaClO_4$; nizka temperatura i mała gęstość prądu sprzyja tworzeniu się go. Zawartość NaCl powyżej 10% nie dopuszcza do tworzenia się nadchloranu.

Płyny bielące.

Chlorkowi wapna grozi konkurencya ze strony płynów bielących, wytwarzanych elektrolitycznie; fabrykacyę ich opracowali Hermite, Kellner i inni; przyjęła ona znaczne już rozmiary. Oto elektrolityczny dość rozcieńczony, obojętny i chłodzony roztwór soli kuchennej; przepony nie potrzeba; elektrody są platynowo-irydowe; gęstość prądu wysoka np. 1000—1500 amp. na m^2. Wydajność podchlorynu dosięga z początku 90%, lecz wkrótce potem spada gwałtownie, wskutek elektrolizy podchlorynu i redukcyi go przy katodzie. Proces przerywamy wtedy. Z 5% roztworu NaCl otrzymujemy płyn o zawartości 0,3% chloru bielącego; wydajność prądu 50%. Roztwór 15%-wy dał przy tej samej wydajności płyn o 1,4% chloru bielącego. W roztworach stężonych wydajność prądu wzrasta, ale zużycie soli za to się powiększa. Dodatek dwuchromianu potasu sprzyja tworzeniu się podchlorynu; chromian można później strącić roztworem $BaCl_2$.

Elektrolityczny płyn bielący rozcieńcza się do zawartości 0,1—0,5% chloru i w tym stanie idzie do bielenia bawełny, celulozy; daje lepszą białość, niż chlorek wapnia. Roztwór dość jest trwały, ale do transportu ze względu na koszty nie nadaje się. Jak dotychczas, bielenie elektrolityczne tyleż kosztuje, co i bielenie chlorkiem wapna.

Azotan sodowy $NaNO_3$ (saletra chilijska).

Tak zwana od miejsca w którem się dobywa. Na granicy Peru i Chili, pod wierzchnią warstwą gliny znajdują się obfite pokłady przesiąkłej saletrą ziemi, zwanej tam „Caliche“. Zawiera ona 15 do 60% azotanu sodowego, który się wyługowuje wodą i przez krystalizacyę oczyszcza od obcych soli. Z ługów pokrystalicznych wydobywa się znaczną ilość jodu w nich zawartego. Z Chili przychodząca saletra, w workach wagi około 100 kg, jest drobnoziarnista i zawiera 95—97% azotanu sodowego z ½—3% chorku sodowego. Przekrystalizowana—rafinowana przedstawia się w przezroczystych romboedrach, z właściwym chłodzącym smakiem, łatwo w wodzie rozpuszczalna. Najwięcej saletry zużywa się jako nawóz azotowy w rolnictwie, do wyrobu kwasu azotowego, saletry potasowej i t. d. Roczny wywóz z Chili przenosi 1 milion ton — ilość, która zagraża wyczerpaniu się w niedługim czasie pokładów miejscowych. Z tego względu ważne znaczenie mają próby dokonywane nad zamianą azotu zawartego w powietrzu, pod wpływem wyładowań elektrycznych, na kwas azotowy i co za tem idzie, azotany.

Azotan sodowy rozpuszczony w oznaczonym stosunku z chlorkiem potasowym w takiej ilości wody gorącej, aby utworzony chlorek sodowy opadł z roztworu — wydaje po odparowaniu kryształy słupowe azotanu potasowego (saletry potasowej), które oczyszczone przez przekrystalizowanie służą do wyrobu, potrochu zarzucanego, prochu strzelniczego i ogni sztucznych.

Azotyn sodowy $NaNO_2$ (nitryt).

Używany do wyrobu barwników (dwuazozwiązków) otrzymuje się przez odtlenianie stopionego azotanu sodowego ołowiem; z masy stopionej woda

rozpuszcza nitryt, który po odparowaniu krystalizuje się; nierozpuszczony powstuje tlenek ołowiu z nadmiarem ołowiu w formie rozdrobnionej, nadający się do wyrobu minii. Pierwszą w Królestwie fabrykę nitrytu założył w Warszawie profesor J. J. Boguski (1894 r.), która następnie weszła w skład firmy Kijewski, Scholtze i Sp.

Kwas borowy (H_3BO_3).

Znajduje się w wodnych i parowych wytryskach (fumarole) w Toskanii. Otrzymuje się z nich przez odparowanie naturalnem ciepłem miejscowego gruntu i kilkakrotną krystalizacyę. Kwas solny wydziela go z boracytu lub boraksu. Drobne białe o perłowym połysku łuszczki. Używany jako środek dezynfekcyjny, do nasycania knotów u świec, do wyrobu szkła i porcelany.

Pyroboran sodowy $Na_2B_4O_7+10H_2O$ (boraks).

Otrzymuje się z boranu wapnia i sodu (boronatrocalcit) znajdującego się w Kalifornii i w Chili i z boranu wapniowego (pandermit), dobywanego w Azyi Mniejszej. Tak jeden jak i drugi przez gotowanie z węglanem sodowym, wydają boraks, który się oczyszcza przez kilkakrotną krystalizacyę. Bezbarwne, twarde kryształy, używane do wyrobu szkła (stras), emalii, porcelany, lutowania metali i t. d. Pewna liczba drobnych fabryk, jedna z nich i w Warszawie, otrzymuje boraks z boraksu surowego przez przekrystalizowywanie.

Chromiany.

Materyałem wyjściowym dla związków chromu jest żelazo chromowe $FeCr_2O_4$ czyli FeO. Cr_2O_3, dobywane w Azyi mniejszej, Uralu i t. d. i zawierające 40—60% tlenku chromowego subtelnie sproszkowanego, wypala się w piecu płomiennym z węglanem potasu, sodu lub kredą, płomieniem utleniającym, przez co tworzą się odpowiednie chromiany, które kwasem siarczanym zamieniają się na dwuchromiany. Dwuchromian wapnia węglanem lub siarczanem alkalicznym zamienia się na sól alkaliczną. Pospolicie w użyciu będące czerwone kryształy dwuchromianu potasowego, obecnie w części zastępuje tańsza sól sodowa. Fabrykacya dwuchromianów jest dla zdrowia szkodliwą.

Dwuchromiany, potasowy ($K_2Cr_2O_7$) lub sodowy ($Na_2Cr_2O_7$) używają się jako środek utleniający podczas otrzymywania alizaryny, w farbiarstwie, jako materyał do wyrobu farb żółtych, czerwonych (chromiany ołowiu) i zielonych (tlenek chromowy). Powstający z redukcyi dwuchromianów, siarczan chromowy używa się, w połączeniu z siarczanem potasowym, jako ałun chromowy, w garbarstwie lub strącony z niego wodzian chromowy regeneruje się na dwuchromian. Fabryka Uszkowa w gubernii Wiatskiej otrzymuje rocznie około 1000 ton dwuchromianów z uralskiego żelaza chromowego zawierającego 36—55% tlenku chromowego.

Nadmanganian potasowy ($KMnO_4$).

Przez stopienie dwutlenku manganu (braunsztynu) z wodzianem potasowym i saletrą, tworzy się manganian potasowy (K_2MnO_4), a jego roztwór zielony pod działaniem bezwodnika węglowego, przechodzi w ciemno czerwony nadmanganian, osadzając dwutlenek manganu. Roztwór odparowany, daje ciemno czerwone—prawie czarne kryształy nadmanganianu potasowego. Obecnie roztwór manganianu utleniają prądem elektrycznym na nadmanganian bez straty manganu. Używa się jako środek dezynfekcyjny, bielący, silnie utleniający; rozkłada materye organiczne z wydzieleniem tlenków manganowych.

Cyanek potasowy (KCN).

Otrzymuje się przez stopienie bez przystępu powietrza, cyanku żółtego (żelazocyanek potasowy $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$) pozbawionego wody krystalicznej. Dodatek sodu metalicznego powiększa wydajność około 30%, a otrzymany wtedy cyanek, obok potasowego zawiera cyanek sodowy. W ostatnich czasach wyrabiają cyanek potasowy na drodze syntetycznej. Z wielu metod największe zastosowanie ma postępowanie, polegające na przepuszczeniu amoniaku gazowego przez węgiel drzewny, napojony węglanem potasowym w cylindrach żelaznych, ogrzanych do 900° C. Z roztworu wyługowanego strąca się cyanek potasowy stężonym roztworem węglanu potasowego, od którego oddziela się na wirówce (centryfudze).

Cyanek potasowy handlowy jest zwykle w formie białych kawałków stopionych lub sprasowanych, a także stopiony w cienkie pałeczki. Topi się bez rozkładu, w wodzie łatwo rozpuszcza, roztwór w ogrzaniu rozkłada się. Używa się do wyciągania złota ze skał je zawierających, w galwanoplastyce. Bardzo silna trucizna.

Związki barowe.

Materyałem wychodnim preparatów barowych jest siarczan (szpat ciężki) i w części węglan (witeryt), ten ostatni przez proste rozpuszczenie w kwasach daje odpowiednie sole.

Chlorek barowy ($BaCl_2 + 2H_2O$) wyrabiają przeważnie przez wypalanie w piecu płomiennym, dokładnie sproszkowanej mieszaniny szpatu ciężkiego, węgla i chlorku wapnia, pozostającego jako produkt prawie bezwartościowy podczas regeneracyi dwutlenku manganu metodą Weldona, lub przy wyrobie sody amoniakalnej. Masa wyługowana przez przepuszczanie dwutlenku węgla, uwolniona od siarczków i odparowana daje chlorek barowy krystaliczny lub bezwodny. Służy do otrzymywania innych związków barowych, do strącania kwasu siarczanego w różnorodnych procesach chemicznych i oczyszczaniu wód.

Siarczek barowy BaS tworzy się przez prażenie bez przystępu powietrza, szpatu ciężkiego z węglem lub materyałami zwęglającemi. Zwykle zawiera wielosiarczek, łatwo w wodzie rozpuszcza się. Służy jako materyał przejściowy do wytwarzania związków barowych.

Azotan barowy $Ba(NO_3)_2$ osiada po zmieszaniu nasyconych na ciepło roztworów chlorku baru i azotanu sodowego. Po przekrystalizo-

waniu, używa się w pyrotechnice i do wyrobu niektórych gatunków prochu górniczego.

T l e n e k b a r o w y BaO otrzymuje się przez silne wypalanie azotanu, jeżeli przytem przepuszcza się powietrze pozbawione bezwodnika węglowego, to tworzy się d w u t l e n e k (BaO_2), z którego otrzymuje się woda utleniona—a dawniej tlen metodą ciągłą.

W o d z i a n b a r o w y $Ba(OH)_2 + 8H_2O$. Przez rozkład roztworu siarczku baru, tlenkiem cynkowym. Białe blaszki, silnie pochłaniające dwutlenek węgla.

S i a r c z a n b a r o w y $BaSO_4$. Naturalny, czysty, po dokładnem zmieleniu używa się jako dodatek do rozmaitych farb, papieru i t. d. Strącony z roztworów chlorku baru słabym kwasem siarczanym, dokładnie opłukany i wyciśnięty z wody, daje tak zwany „blanc fixe“ używany jako biała farba do papierów. Mieszanina siarczanu barowego i siarczku cynku, tworzące się przez zmieszanie czystych roztworów siarczku baru i siarczanu cynkowego, wydaje farbę białą, zwaną litoponem, z powodzeniem używaną zagranicą w miejsce bieli cynkowej.

Ze związków strontu, podobnych zresztą do barowych, mają zastosowanie w przemyśle, wodzian, służący do otrzymywania cukru z melasy, i azotan w pyrotechnice.

Związki glinu.

Materyałem do ich otrzymania są: bauksyt, który z wodzianem glinowym z domieszką kwasu krzemowego, tytanowego i tlenku żelaza, znajdujący się obficie w południowej Francyi, Irlandyi i w mniejszej ilości w innych krajach. Kaolin czyli ziemia porcelanowa, z angielskiego China Clay, będący czystą gliną. Mniej używane, alunit, łupek ałunowy, wreszcie kryolit, minerał grenladzki (fluorek glinu i sodu) obecnie służy tylko do wyrobu glinu i szkła mlecznego.

S i a r c z a n g l i n o w y $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ otrzymuje się z kaolinu i bauksytu. Kaolin (Al_2O_3. $2SiO_2$. $2H_2O$) możliwie wolny od żelaza i wapna, sproszkowany i wypalony, miesza się w obszernem naczyniu z odpowiednią ilością ogrzanego kwasu siarkowego, rozcieńczonego wodą do 48^0 Bé (60% H_2SO_4). Następuje silna reakcya, którą częstokroć trzeba miarkować dodawaniem wody, masa się pieni, wreszcie gęstnieje; dzieli się ją wtedy na kawały, które wkrótce twardnieją. Pozostawia się je czas jakiś, aby możliwie cała glinka przeszła w siarczan. Masa tak utworzona zawiera oprócz siarczanu glinowego, krzemionkę i nierozłożony kaolin i pod nazwą surowego siarczanu glinowego (Alumcake) służy do wyrobu gorszych gatunków papieru, czyszczenia wód i t. p. Wyługowaną wodę po odcedzeniu i odparowaniu daje siarczan glinki zwykły, zawierający żelazo. Aby go oddalić, do roztworu zobojętnionego przed jego odparowaniem, dodaje się dwutlenku ołowiu, otrzymanego przez strącenie soli ołowianych chlorkiem wapna. Zabiera on z roztworu tlenek żelazowy, tworząc z nim związek nierozpuszczalny. Płyn odparowany daje czysty siarczan glinowy (rafinowany). Dwutlenek ołowiu uwolniony od żelaza słabym kwasem azotowym, służy do następnych operacyi. Dokłodniej strąca się żelazo roztworem cyanku żółtego jako błękit pruski, dla oddzielenia jednak osadu od płynu trzeba długiego czasu.

Bauksyt ma skład zmienny: 50—75% Al_2O_3, 1—30% Fe_2O_3, 1—5% TiO_2 i 12—25% H_2O. Od ilości zawartego tlenku żelaza, zależy barwa— od białej do ciemno-rdzawej; krzemionka i kwas tytanowy jest w odwrotnym stosunku do ilości tlenku żelazowego. Względnie do składu chemicznego, bauksyt traktuje się drogą mokrą lub suchą. Biały, z małą ilością żelaza roztwarza się kwasem siarkowym jak kaolin—krzemionka pozostaje nierozpuszczoną. Czerwony o możliwie małej zawartości krzemionki, praży się po zmieleniu z odpowiednią ilością sody palonej. Masa po wypaleniu zawiera glinian sodowy ($Al_2O_3.Na_2O$) z ilością sodu dochodzącą do ($Al_2O_33Na_2O$), który prędko wyługowany przechodzi do roztworu, pozostawiając żelazo w osadzie. Przez roztwór jeszcze ciepły przepuszcza się bezwodnik węglowy (gazy z pieca) lub powietrze w ciągłem mieszaniu, przez co opada, w pierwszym razie cała ilość wodzianu glinowego [$Al(OH)_3$], trochę krzemionki, w drugim razie część tylko glinki lecz bez krzemionki. Węglan sodowy lub wodzian zawierający glinkę i krzemionkę, odparowany służy do następnej operacyi. Wodzian glinowy po opłukaniu wodą, traktowany kwasem siarkowym daje odrazu siarczan stopiony, a ten wylany na blachy ołowiane krzepnie na produkt handlowy, zupełnie wolny od żelaza, o ile kwas go nie zawierał. Zamiast sody palonej niektóre fabryki używają soli glauberskiej zmieszanej z węglem. Kryolit wypala się z wapnem i wapieniem, następnie postępuje jak z bauksytem.

Siarczan glinowy zwany także ałunem koncentrowanym, jak masę stopioną biało mleczną lub półprzezroczystą, łatwo w wodzie rozpuszczalną, zawiera 14—16% bezwodnej glinki (Al_2O_3), zwykle z pewną domieszką sody (otrzymany drogą suchą). Czysty czyli rafinowany nie powinien zawierać żelaza i wolnego kwasu.

Ałun. Ałunami zowią się podwójne siarczany o ogólnym wzorze: $M_2SO_4 + R_2(SO_4)_3 + 24H_2O$, krystalizujące się w ośmiościany, wyjątkowo w sześciany. Stosowane w przemyśle ałuny są te, w których M jest potasem lub amonem, a R glinem (ałun potasowy lub amonowy), M potasem, a R chromem lub żelazem (ałun chromowy, żelazny).

Dawniej otrzymywano ałun z alunitu i ziemi lub łupku ałunowego, obecnie prawie wyłącznie z bauksytu lub kaolinu. Alunit z Tolfa, około Rzymu, zawiera wszystkie części składowe ałunu. Wypalony, pozostawiony zwietrzeniu i po pewnym czasie wyługowany wodą, po odparowaniu i wykrystalizowaniu roztworu, daje kryształy sześcienne ałunu nieco zasadowego, zwanego ałunem rzymskim. Łupek i ziemia ałunowa, znajdujące się w Niemczech i Czechach są: łupkiem glinkowym lub gliną zawierającą piryt żelazny z bitumem lub węglem brunatnym. Przez przystosowane do ich składu, odpowiednie przepalanie i kilkoletnie nieraz wietrzenie na powietrzu, zawarty w nich piryt utlenia się na siarczan żelaza i bezwodnik siarkowy, a te działając na glinkę dają siarczan glinowy. Woda rozpuszcza oba siarczany, które do pewnego stopnia rozdziela się parowaniem i krystalizacyą, i ostatecznie strąca z nasyconych roztworów, siarczanem lub chlorkiem potasowym, mniej rozpuszczalny ałun potasowy. Powtórna krystalizacya oswobadza go od resztek żelaza. Fabrykacya ta połączona jest z otrzymywaniem siarczanu żelaza (koperwasu), a jak przed niewielu laty—i kwasu siarkowego dymiącego.

Z bauksytu lub kaolinu otrzymany działaniem kwasu siarkowego, gorący jeszcze roztwór siarczanu glinowego, zadaje się odpowiednią ilością

siarczanu potasowego i chłodzi w częstem mieszaniu. Opada ałun w formie proszku krystalicznego, który po oddzieleniu od płynu na wirówce, przekrystalizowuje z gorącego roztworu, dla otrzymania czystego ałunu w dużych kryształach.

Ałun jest w wodzie zimnej znacznie mniej rozpuszczalny (1 : 10), niż na ciepło. Około 100° C topi się w wodzie krystalicznej (ałun stopiony), wyżej ogrzany traci wodę i nieco bezwodnika siarkowego, dając porowatą, lekką masę (ałun palony). Zwykły ałun jest potasowym, amonowy wyrabiano wyjątkowo, gdy siarczan amonu był tańszy od siarczanu potasowego. Konsumenci wymagają aby ałun był w dużych przezroczystych kryształach, które dają gwarancyę niezawierania wolnego kwasu siarkowego. Wyjątkowo żądany ałun mielony otrzymuje się, przez zmielenie zwykłego lub też przez szybkie studzenie i mieszanie gorącego i nasyconego roztworu ałunu. Ałun potasowy zawiera 10,8% Al_2O_3, amonowy 11,27%, koncentrowany (siarczan glinowy) handlowy 14—16% Al_2O_3. Ten ostatni, przy największej zawartości glinki, jest dla konsumenta najdogodniejszym, tem więcej że, pominąwszy większą rozpuszczalność w wodzie, nie zawiera bezwartościowego dlań siarczanu potasu, który tylko przyczynia się do wyższej ceny ałunu krystalicznego.

Ałuny wszystkich wymienionych rodzajów, a także i wodzian glinu, wyrabiały fabryki firmy Kijewski i Scholtze do 1884 roku, z kryolitu, a w mniejszych ilościach z bauksytu i glin. Ilość w owych czasach otrzymywanych preparatów glinowych w tej fabryce była równoznaczna z 500 tonami ałunu rocznie.

G l i n k a b e z w o d n a, otrzymana przez wypalenie wodzianu strąconego z glinianu sodowego powietrzem, jako wolna od krzemionki, używa się do wyrobu glinu metalicznego.

G l i n i a n s o d o w y używa się w farbiarstwie — podobnie jak octan i rodanek, otrzymywane przez podwójny rozkład siarczanu z odpowiedniemi solami barowemi i ołowiowemi.

C h l o r e k g l i n o w y bezwodny, używano dawniej do otrzymywania glinu metalicznego, wodny służy do karbonizacyi wełny.

Przemysł wyrobów glinianych.

Przemysł wyrobów glinianych (garncarstwo, ceramika, od κεραμος: glina) należy do najważniejszych mechaniczno-chemicznych procederów. Dział ten tworzy cegły, z których budują domy mieszkalne i fabryki, czem dachy kryją, posadzki wykładają, paleniska, piece i kominy wznoszą. Przemysł ten prócz tego wytwarza rozmaite naczynia, rury, aparaty i przedmioty sztuki do codziennego użytku, do celów fabrycznych, jak również do dekoracyi. W ostatnim przypadku jest ważną gałęzią sztuki.

Glina. Podstawą tych przedmiotów jest glina lub wodzian krzemianu glinowego $Al_2O_3 . 2SiO_2 + 2H_2O$, który powstał przez zwietrzenie skał, zawierających skaleń (feldszpat), przez działanie wody, powietrza, bezwodnika węglowego, ciepła i zimna i przez wyługowanie krzemianów alkalicznych. W tym względzie mają wielkie znaczenie minerały zawarte w tych skałach (w granicie, gnejsie i porfirze) a więc skaleń potasowy czyli ortoklaz: $Al_2O_3 . 3SiO_2 + K_2O . 3SiO_2$, skaleń sodowy czyli albit: $Al_2O_3 . 3SiO_2 + Na_2O . 3SiO_2$, skaleń potasowo-sodowy (oligoklaz) i skaleń sodowowapniowy (labrador).

Jeżeli produkt zwietrzenia znajduje się jeszcze w pierwotnem łożysku i jest wolnym od części składowych barwiących, to go nazywają kaolinem, ziemią porcelanową (Kaolin, Porzellanerde, Chinaclay, Clay). Taki produkt posiada zawsze jeszcze nierozłożone składowe części pierwotnej skały, z której powstał. Gdy zaś produkt zwietrzenia zostanie uniesiony z pierwotnego łożyska i ułoży się w drugiem miejscu, najczęściej zmieszany z innymi produktami wypławienia, jak z piaskiem, węglanem wapniowym, wodzianem żelazowym, gipsem, solami alkalicznemi i ze związkami organicznymi, to wtedy czyściejszy nazywa się gliną plastyczną (łupek gliniany, glina łupkowa), a bardziej zanieczyszczony i zabarwiony — gliną zwykłą, ceglarską.

Wodzian krzemianu glinowego, mianowicie w formie subtelnie rozłożonej, bezkształtnej, plastycznej, tłustej gliny ugnieciony z wodą posiada własność dawania masy plastycznej, z której łatwo formować przedmioty. Te wprawdzie kurczą się przy suszeniu (tracąc mechanicznie związaną wodę) i przy następnem wypalaniu (tracąc wodę chemicznie związaną), zatrzymują jednak formę i stają się stałe i twarde [1]). Czysty krzemian glinowy w żarze naszych zwyczajnych palenisk nie stapia się. Czem czyściejsza i przez to bardziej urobiona i tłuściejsza jest glina, tem większe jej

[1]) Plastyczność, stałość i równomierna skurczliwość gliny polega według Arona na kulistości glinianych cząsteczek.

użycie i tem więcej znosi dodatki—bez wpływu na urabialność i tem bardziej kurczy się podczas suszenia. Raz wypalona glina traci swą plastyczność, dalej jednak podczas wypalania nie kurczy się i nadaje się zmieszana z plastyczną gliną (łącznik) do robienia ogniotrwałych kamieni (szamotu). Urabialność gliny zmniejsza się przez zawartość alkaliów, zwiększa się zaś przez kwasy, na tem polega działanie t. zw. „gnicia“ masy. Czem bardziej glina zanieczyszczona domieszką zasadowych tlenków, wzgl. piasku, tem staje się „chudszą“, tem mniej znosi dodatków, tem mniej się kurczy i tem łatwiej zlewa się, przy czem pory nietopliwego glinianego szkieletu częściowo wypełniają się stopionymi podwójnymi krzemianami. Przy większych jeszcze zanieczyszczeniach glina się w końcu stapia, staje się podobną w tym względzie do szkła.

Podczas analizy gliny często ustala się nietylko empiryczny skład t. j. procentową zawartość glinki, bezwodnika krzemowego, wapna, lub tlenku żelazowego, lecz również racyonalny skład, t. j. stosunek krzemianu glinowego do kwarcu i skalenia. Pozatem dużą rolę grają tu postać bezwodnika krzemowego (czy jest krystaliczny, czy też bezkształtny) i fizyczna własność gliny.

Wydobywanie kaolinu i glin jest różne, zależnie od miejscowych warunków. Najczęściej odbywa się odkrywką (u nas w niektórych miejscach—duklami).

H i s t o r y a. Zastosowanie gliny do wyrobu cegieł i naczyń jest od bardzo dawna w użyciu, czego dowodem są staroegipskie cegły i naczynia, z grobów assyryjskich misy i urny, greckie i etruskie wazy. Początkowo przedmioty takie suszono na słońcu, następnie wypalano prymitywnym sposobem i glazurowano popiołem. W VIII stuleciu maurowie wprowadzili sztukę garncarską do Hiszpanii, właściwie na wyspę Majorkę, skąd powstała nazwa m a j o l i k a. We Włoszech w XV stuleciu ceramika dosięga rozkwitu (f a j a n s od miasta Faenza; Lucá della Robbia 1400—1481). W XVI wieku wykonano dużo dzbanów (wyrób kamienny—Steinzeug) i pieców (majolika) w Niemczech (nad Renem i w Norymbergii) i we Francyi (Nevers), później również w Holandyi (Delff).

Z Kolonii wysyłano dużo wyrobów kamiennych do Anglii. Po odkryciu drogi morskiej do Indyi Wchodnich (1498) portugalczycy zaczęli zwozić do Europy dużo porcelanowych przedmiotów z Chin, gdzie porcelanę wynaleziono według jednych w VI, według drugich w IX wieku. Usiłowanie naśladownictwa chińskiej porcelany początkowo nie doprowadziło do celu. W roku 1695 Morin w St. Cloud wynalazł porcelanę szklistą (patrz niżej), którą należy uważać za pierwszą próbę w kierunku naśladownictwa. Do lepszych rezultatów doszedł w 1709 Johann Friedrich Böttger, który początkowo (1704) z brudnego materyału otrzymał tylko brunatny kamienny wyrób, poczem przypadkiem dostał kaolin i ten ze skaleniem zmieszał. W roku 1710 Böttger buduje pierwszą fabrykę porcelany w Meissen, za którą powstają inne fabryki po poznaniu sekretu robienia porcelany w innych krajach (1720 w Wiedniu, 1740 w Höchst, 1744 w Fürstenburgu, 1750 w Berlinie [Wegely; 1761 Gotzkowski], 1758 w Nymphenburgu, potem w Petersburgu, w Sèvres we Francyi i Kopenhadze). W 1896 w Niemczech istniało 172 fabryki porcelany, które zatrudniały 28 000 ludzi.

W Anglii fabrykacya steingutowa doszła do dużego rozkwitu dzięki Josiah'owi Wedgwoodowi (1730—1795).

Do naukowego rozwoju ceramiki zasłużył się szczególniej Seger.

Podział wyrobów glinianych.

I. Wyroby gliniane nieprzesiąkliwe, gęste.

Wykonane w wysokiej temperaturze. Skorupa zlana i gęsta, nie pije, nie przylega do języka. Rozłam zlewny i muszlowaty.

A. Skorupa przeświecająca (Porcelana).

1. Naczynia:

a) Wypalające się na biało:
1) Porcelana twarda (polewana),
2) „ miękka (polewana).
(porcelana szklista, kościana, porcelana Segera)
3) Porcelana statuetkowa—biskwit (niepolerowana).

b) Niewypalające się na biało (brakuje).

2. Budulec:

a) Wypalający się na biało: Płyty ścienne porcelanowe.
b) Niewypalający się na biało: brakuje.

B. Skorupa nieprzeświecająca lub też przeświecająca po brzegach (Wyroby kamienne).

1. Naczynia:

a) Wypalające się biało: Wyroby kamienne.
b) Niewypalające się na biało: Naczynia przemysłu chemicznego, garnki, dzbany, chłodnice i t. d.).

2. Budulec:

a) Wypalające się biało: brakuje.
b) Niewypalające się na biało: klinkry, kwasotrwałe kamienie, flisy, rury gliniane.

II. Wyroby gliniane porowate.

Wykonane w niskiej temperaturze. Skorupa nieprzeświecająca, porowata, pije, przylega do języka, przesiąkliwa. Rozłam ziemisty.

1. Naczynia:

a) Wypalające się na biało (Steingut): Steingut (delikatny fajans), fajki gliniane, celki gliniane.
b) Niewypalające się na biało (wyroby garncarskie): Naczynia garncarskie, doniczki do kwiatów, chłodnice do wody, majolika (ordynarny fajans), kafle piecowe.

2. Budulec:

a) Wypalające się na biało (wyroby ogniotrwałe): kamienie szamotowe, różne ogniotrwałe wyroby.
b) Niewypalające się na biało (wyroby ceglarskie): Cegły, kamienie porowate, dachówki, dreny, terrakota budowlana, cegła licowa, cegła pusta.

I. Wyroby gliniane nieprzesiąkliwe.

Porcelana (twarda, miękka, biskwit). Nazwa porcelany pochodzi od portugalskiego słowa „porcellana“, którą oznaczają ślimaka Cypraea (porcelanowy ślimak). Do tego gatunku należy również ślimak Cypraea moneta.

Porcelana twarda.

Gotowa porcelana twarda niemalowana jest białą, w miarowej grubości przeświecająca i tak twarda, że nożem nie da się rysować; dzwoni i posiada rozłam muszlowy drobnoziarnisty. Materyał, z którego formują, nazywa się masą. Masa składa się przeważnie z kaolinu, który dla zwiększenia obrabialności mieszają z gliną plastyczną; również dodają do niej skaleniu i kwarcu.

Miejscowościami znanemi, gdzie wydobywają kaolin są: Sennewitz, Trotha i Morl pod Hallą na S. (materyał do berlińskiej porcelany), Seilitz pod Meissen (do meisseńskiej porcelany), Zeittlitz pod Karlsbadem (do karlsbadskich fabryk), St. Yrieix pod Limoges (do sevrskiej porcelany), Popielnia niedaleko Fastowa (ruskie porcelany); oprócz tych miejscowości znajduje się kaolin w Chinach, Japonii, Ameryce i Australii.

Przygotowanie masy. Surowy kaolin bezpośrednio nie nadaje się do przygotowania masy, gdyż zawiera subtelnie zamieszczone nierozłożone minerały, które należy usunąć przez wypławienie (szlamowanie). W tym celu zalewają gorącą wodą surowy kaolin w bębnach wypławialnych i stąd przeprowadzają go przez sita i gzygzakowate rynny, przy czem ciężkie, nieprzydatne części najpierw opadają na dno. Nakoniec wprowadzają kaolinowy szlam przez sita do osadników, gdzie się osadza subtelny kaolin.

Z drugiej strony rozgniatają na granitowych gniotownikach (Kollergänge) skaleń (najczęściej szwedzki lub norweski, rosyjski [1]) i niemiecki zawierają zazwyczaj za dużo żelaza) i kwarc [2]) (najczęściej szwedzki) wzgl. po ich wypaleniu i wrzuceniu gorących do wody (pękają, dają się łatwiej gnieść), nakoniec miałko mielą w drewnianych bębnach, wyłożonych porcelanowymi kamieniami, do których wrzucono sporo kul porcelanowych (lub okrągłych skałek) i przesiewają Kwarc i skaleń posypują na mokrą glinianą masę, mieszają i wspólnie mielą.

Naprzykład ze 100 cz. kaolinu z Sennewitz (który zawiera 72,5% kaolinu i 27,5% kwarcu) i z 30% skaleniu otrzymuje się masę, złożoną z 55% gliny, 23,07% skaleniu i 21,15% kwarcu. Tak spreparowaną masę prasują, przez co wilgotność spada do 25%.

W małych fabryczkach taką masę zaraz przerabiają, w większych zaś układają warstwę wysokości 1 metra w wilgotnych piwnicach i pozostawiają ją przez 3 miesiące i dłużej, by się uległa (gniciu), często dodają juchy. Przy gniciu następują niektóre rozkłady, FeS przechodzi w $FeSO_4$ (zapach siarkowodoru); w świeżej masie znajdująca się woda reaguje po-

[1]) Rosyjski skaleń znajduje się w Połomnie niedaleko Berdyczowa.
[2]) Kwarc u nas biorą z Podola lub Przenszyna pod Opatowem.

czątkowo alkalicznie, następnie wskutek gnicia organicznych substancyi— kwaśno, przez co zwiększa się plastyczność masy.

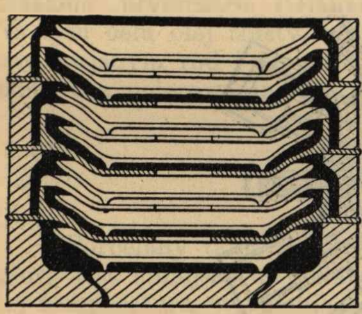
W miarę potrzeby masę po gniciu odciskają i przed przeróbką w celu usunięcia powietrza wygniatają, wybijają i na maszynach (konieczne walce) przerabiają.

Skład masy waha się

od 50 do 67% gliny,
„ 12 „ 29% kwarcu,
„ 17 „ 37% skaleniu.

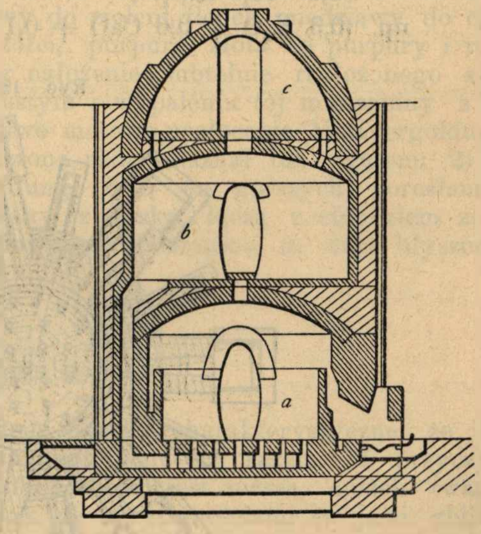
Dla masy twardej porcelany charakterystycznem jest to, że zawartość gliny przeważa. Cena masy, zależna od miejscowych warunków, wynosi od 5 do 10 mk. za kilogram (1 funt od 1—2 rb).

Ryc. 137.



Kapsle do wypalania wyrobów porcelanowych i steingutowych.

Ryc. 138.



Piec okrągły trzypiętrowy berlińskiej porcelanowej manufaktury. Przy użyciu pieca z płomieniem przeskakującym służy przestrzeń *a* do mocnego wypalania, *b* do opalania i *c* do wypalania kapsli.

Formowanie masy odbywa się na kołach garncarskich (ręką lub szablonami), w wolnym ręku lub też w formach gipsowych. Woale i tkaniny otrzymują się przez nasycenie tkanin masą porcelanową. Obecnie dużo przedmiotów odlewają z masy porcelanowej. (Płynną masę porcelanową wlewają do gipsowych form rozkładanych, woda wsiąka w gips i po podeschnięciu przedmiot wyjmują). Talerze robią z cienkich glinianych płatów za pomocą form gipsowych. 100 kg masy daje 150—200 talerzy płytkich. Niektóre przedmioty wytłaczają ze sproszkowanej porcelanowej masy (7—12% H_2O) z dodatkiem oleju lub nafty.

Oddzielne części figur, kwiatów i t. p. przyklejają cienką porcelanową masą.

Suszenie sformowanych przedmiotów odbywa się w suszarniach powoli i ostrożnie. Zawartość wody opada i przy tem równocześnie następuje ściąganie się masy.

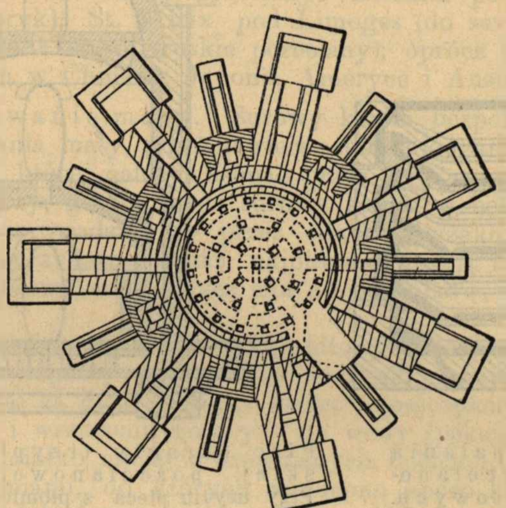
Następnie wysuszone przedmioty wstawiają do kapsli z masy szamotowej i w 700—1000° zostają one pozbawione całkowicie wody. Przy tem glina robi się twardą, mało dzwoniącą i silnie pijącą, tak że obecnie jest w stanie przyjąć polewę.

Polewy składają się z bardzo subtelnie zmielonej mieszaniny kaolinu, skaleniu, kwarcu, magnezyi, marmuru (wapienia, kredy) i względnie raz wypalonej porcelany. Dobra polewa powinna zawierać nie więcej jak 15% surowej gliny, gdyż w przeciwnym razie staje się bardzo plastyczną, przy suszeniu za silnie się kurczy, pęka i przy wypalaniu silnie się zwija.

Skład polewy waha się w granicach dla glinki i kwarcu:

1,0 RO (R=alkalia + wapno, wzgl. magnezya),
0,9—1,2 Al_2O_3,
8,0—12,0 SiO_2,
np. $(0,3\ K_2O + 0,6\ CaO + 0,1\ MgO) + Al_2O_3 + 10SiO_2$,

Ryc. 139.



Okrągły trzypiętrowy piec berliński (plan podstawowy).

zmieszana ze 197 g skaleniu, 60 g marmuru, 8,4 magnezytu, 181,3 g kaolinu z Zettlitz i 408 g piasku; te substancye są miałko zmielone i roztarte z wodą. Polewa winna mieć konsystencyę tłustej śmietany.

Glazura berlińska jest złożona według formuły:

$$90\,SiO_2,\ 9\,Al_2O_3,\ 6\,CaO,\ 2\,MgO\ \text{i}\ 1\,K_2O.$$

Polewanie odbywa się przez zanurzenie i przeciągnięcie opalonego przedmiotu przez glazurę lub też przez polewanie, wypędzlowanie, wyszprycowanie i posypywanie.

Polewane przedmioty suszą i następnie w mocnym ogniu dobrze i gładko wypalają. W tym celu układają je w kapsle (kasety ryc. 137) z szamotu, które ochraniają wypalone przedmioty od dymu i popiołu.

Kapsle z przedmiotami nakoniec wypalają w porcelanowym piecu (ryc. 138 i 139) w temperaturze 1400°.

Temperaturę ustala się za pomocą próbnych kawałków lub stożków Segera, które pokazują temperaturę od 1000 do 1700° C.

Po 2—3 dniowym paleniu, piec ostudzają i po dostatecznem ostudzeniu pieca towar wyjmują. Po wyjęciu sortują na gatunki: pierwszy, drugi i braki.

Dekoracya. Dekoracyę porcelany uskuteczniają albo pod polewą (farby mocnego ognia lub farby podglazurowe) jak np. przy błękicie za pomocą kobaltu (mejsseńskie wzory cebulowe) lub nad polewą, gdyż tylko mała część farb wytrzymuje silny ogień, rzadziej zaś między dwoma polewami. Stosowane tutaj farby są łatwo topliwe krzemiany borowoołowiane z barwiącymi tlenkami metali. Do tego używają tlenek żelazowy do czerwieni, brunatu, sepii i żółci; tlenek chromowy do zieleni, tlenek kobaltowy do błękitu, tlenek uranowy do oranżu i czerni, tlenek manganowy do fioletu, brunatu i czerni, tlenek irydowy do czerni; tlenek antymonowy do żółci, tlenek miedziowy do zieleni, tlenek miedziawy do czerwieni, chromian ołowiowy do żółci, purpurę złota do purpury i różu. Pozłacanie otrzymuje się: 1) przez nałożenie subtelnie rozłożonego złota z tlenkiem rtęciowym i olejem tłustym i wypaleniu tej mieszaniny z boranem ołowiowym; to jest prawdziwe matowe pozłocenie (Mattvergoldung), które polerują krwawnikiem (czerwona ruda żelazna) lub agatem; 2) pozłacanie błyszczące (Glanzvergoldung) dają na gorszych porcelanach. W tym celu olej tłusty, wygotowany z siarką, łączą z chlorkiem złota, zawierającym rod i olejem lewandowym. Mieszanina ta daje błyszczące złoto bez polerowania.

Porcelany miękkie.

Porcelany takie swoim składem mają to charakterystyczne, że ilość gliny jest mniejszą od kwarcu i skaleniu, wziętych razem. Z przyczyny tej temperatura wypalania miękkich porcelan jest niższą, aniżeli twardej porcelany i leży w 1200—1300°, tak, że te własnościami swojemi zbliżają się do szkła.

Do miękkich porcelan należą porcelany wschodnio-azyatyckie. Około 1000 roku znano już w Chinach błękit kobaltowy jako farbę podglazurową. Rozkwit chińskiej fabrykacyi porcelanowej przypada na XV wiek, w którym to czasie używano polichromowych ozdób na polewie (glazurze). Japońska porcelana egzystuje od 300 lat; została wprowadzoną w Korei jako garnki. Japońska ceramika jest wielostronniejszą i w smaku modniejszą niż konserwatywna chińska. Japończycy bardziej uważają na zewnętrzne wykonanie i na harmonijny dobór farb. W obydwóch tych krajach fabrykacyę prowadzą jeszcze prawie prymitywnym sposobem. Osobliwymi gatunkami, które wyróżniają się kolorytem, są porcelany: Arita (= Imari = Hizen), Kaga (rdzawoczerwona ze złotem), Satsuma (złoty brokat) i zielona Seladon.

Usiłowanie naśladownictwa przywożonych wschodnio-azyatyckich porcelan doprowadziło początkowo Morina w St. Cloud do wynalezienia w 1695 r. porcelany szklistej, którą przez dłuższy czas fabrykowano w Sèvres.

Porcelana szklista składa się ze szkliwa, które otrzymano z 22 części saletry, 7,2 soli kuchennej, 3,6 sody, 3,6 ałunu, 3,6 gipsu i 60 cz. piasku; 75 cz. tej mieszaniny mieszano z 17 cz. kredy i 8 cz. marglu wapniowego w celu otrzymania porcelany. Materyał taki w stanie miałkim łączono zapomocą gumy i następnie formowano. Po pierwszym ogniu pokrywano polewą, składającą się z 38 cz. glejty ołowianej, 27 piasku, 11 skałki, 15 porcelany i 9 cz. sody. Tak otrzymana porcelana pięknie przyświeca, rozłam ma miałkoziarnisty i jest bardzo wrażliwą na zmiany temperatury.

Do miękkich porcelan należy również porcelana kościana wynaleziona przez Cheffersa (1752) wyrabiana w Anglii. Masa do niej robi się z 45 cz. gliny porcelanowej, 7,8 skalenia, 8,9 piasku i 44 cz. popiołu kostnego i dobrze przerabia. Uważnie wypalona porcelana jest lekką, prześwieca i bardzo podatną do dekoracyi. Ponieważ jednak łatwo się tłucze, została Anglii w naczyniach domowych powszechnie zastąpiona szteingutem.

Z badań Segera nad wschodnio-azyatyckiemi porcelanami zjawia się miękka porcelana berlińska. Ta porcelana w porównaniu z japońską i porcelaną twardą ma skład następujący:

	Porcelana Seger'a	Porcelana japońska	Porcelana twarda
		średnio	średnio
Al_2O_3	25%	27%	54%
SiO_2	45 „	45 „	20 „
Skaleń	30 „	30 „	26 „

Masa jest urabiającą się, porcelana łatwo się topi; służy bardziej do przedmiotów dekoracyjnych, aniżeli do użytkowych.

Podobne mieszaniny są w użyciu do porcelanowych guzów (na telegraficzne słupy i t. p.) i do sztucznych zębów.

Biskwit. Do porcelany miękkiej należy porcelana biskwitowa statuetkowa lub Parian, którą używają do figur i t. p. Ponieważ porcelana ta używana bywa niepolerowana, wypalana masa winna być przeświecającą, by osiągnęła najlepiej zamierzony skutek. Seger poleca do celów tego rodzaju masę utworzoną z 32% kaolinu i 68% skaleniu. W tym celu używają również porcelanę magnezyową, której masa składa się z 28 cz. magnezytu, 9 cz. tłustej gliny, 7 cz. skaleniu, 28 cz. kwarcu i 28 cz. skorup porcelanowych. Produkt taki wypala się w nizkiej temperaturze i daje przeświecający żółtawy towar.

Wyroby kamienne. Wyrobem kamiennym nazywamy gliniany towar, polewany, mocno wypalony, rzadko biały (delikatny wyrób kamienny), przeważnie żółty lub brunatny (zwyczajny, ordynarny wyrób) z nieprzezroczystą dźwięczną skorupą, której rozłam muszlowy. Wyrób ten na brzegach cokolwiek prześwieca. Używane gliny zawierają więcej topnika, niż masa porcelanowa, mogą więc przeważnie być wprost przerabiane. Formowane przedmioty (butle do wód mineralnych, kufle do piwa, rury wodociągowe, płyty do sieni, chłodnice, balony do kwasów, garnki kwasotrwałe i t. p.) są wykonane wolną ręką, wzgl. za pomocą koła garncarskiego lub też za pomocą form gipsowych. Uszy i upiększenia

formują się oddzielnie i przylepiają napół wyschnięte. Polewanie odbywa się zazwyczaj przez wrzucenie do ognia soli kuchennej, która ulatnia się; z parą wodną tworzy kwas solny i sodę gryzącą, która z gliną daje cienką polewę, wytworzoną z sodowo podwójnych krzemianów.

Do niepolewanych mocno wypalonych wyrobów glinianych należą wyroby Wedgwood'a, klinkiery (mocno wypalone cegły budowlane) i płyty metlachowskie do wykładania podłóg i ścian. U nas płyty takie noszą nazwę płyt terrakotowych. Formowanie tych płyt odbywa się przez prasowanie suchego pyłku glinianego (do 8% wilgoci) za pomocą pras hydraulicznych (ciśnienie 250 atmosfer), następnie wysuszeniu ich (do 2% H_2O) i wypaleniu (do 1300° C).

II. Wyroby gliniane porowate.

Skorupa wyrobów porowatych jest dźwięczna, albo mało dźwięczna. Do pierwszego gatunku należy fajans, steingut i zwyczajne wyroby gliniane, do drugiego zaś—cegły i dachówki.

F a j a n s. Fajansem nazywamy polewane wyroby gliniane, których rozłam jest ziemisty, przylegają do języka i dają się rysować nożem. Temperatura pieców fajansowych (ryc. 140) jest niższą od temperatury pieców porcelanowych. Delikatny fajans czyli steingut angielski posiada przezroczystą polewę, jest bezbarwny lub zabarwiony malowidłem pod polewą. Wyrób taki otrzymuje się z gliny plastycznej, biało wypalającej się z dodatkiem kwarcu i skałki.

O r d y n a r y j n y f a j a n s czyli m a j o l i k a posiada nieprzezroczystą polewę (od tlenku cynowego). Polewa ta jest białą lub zabarwioną. Malowidło nakładają na polewę i razem stapiają (kafle piecowe).

Z w y c z a j n e w y r o b y g l i n i a n e dostają z gliny, zawierającej żelazo, tłustej gliny ceglanej, którą mieszają z piaskiem, mąką szamotową, skałką i t. p. Wyroby te pokrywają polewą ołowianą lub też otrzymaną z kwasu borowego, która jest nieprzezroczystą albo ciemno zabarwioną.

Cegły i dachówki należą do porowatych wyrobów glinianych o skorupie nie dzwoniącej.

Cegły są albo ogniotrwałe (ogniotrwałe kamienie) lub trwałe tylko na wpływy meteorologiczne (zwyczajne cegły budowlane).

O g n i o t r w a ł e c e g ł y winny być trwałe w wysokich temperaturach, nieczułe na działanie węglanów, fosforanów i siarczanów alkaliów i ziem alkalicznych, na działanie szlak metalowych, alkalicznych i szklistych substancyj, które zwykle są porywane przez płomień z popiołu paliwa. Cegła (kamień) winna być odpowiednią i chemicznie i fizycznie. Im bardziej zbity jest kamień, tem trudniej bywa atakowany. Przy przeróbce zasad używa się fabrykat zasadowy, bogaty w glinę; przy przeróbce kwaśnych substancyj—fabrykat kwaśny, bogaty w kwas krzemowy.

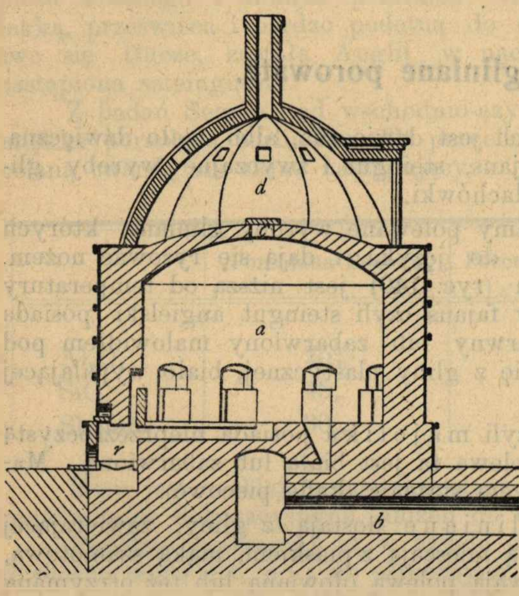
Zwyczajne kamienie ogniotrwałe (szamotowe kamienie) robią się z gliny plastycznej i szamotu t. j. raz lub kilka razy przepalonej gliny, która już bardziej się nie kurczy. Oprócz tego jako odchudzającego środka dodają ostrego kwarcu. Mieszanina bywa wymieszaną w młynach i ślimakach (Tonschneider) i formowana ręcznie w metalowych lub drewnianych formach.

Szczególnym rodzajem ogniotrwałych kamieni są kamienie dynasowe (Dinasstein), bogate w bezwodnik krzemowy, którego zawierają 94—98% (SiO_2). Kamienie te wyrabiają z kwarcu z małym dodatkiem spoiwa (wapno) i używają szczególnie do wykładania stropu pieców płomiennych i szklarskich.

Cegły magnezyowe — z wypalonego magnezytu ze spoiwem $MgCl_2$ lub MgO, używane są do wykładania wielkich pieców.

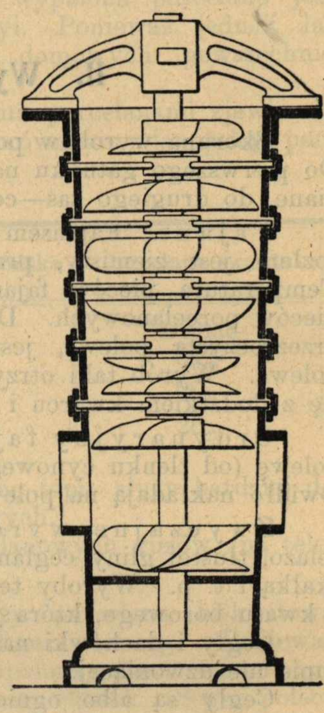
Kamienie dolomitowe do gruszek Thomas'a, są przygotowane ze zmielonego i wypalonego dolomitu ze smołą.

Ryc. 140.



Piec fajansowy, steingutowy. Gazy płomienne z palenisk bocznych symetrycznych *r* wchodzą do miejsca wypalania *a*, podnoszą się w górę i kanałem *b* zostają wyprowadzone do komina. Otwór sklepienia *c* jest podczas palenia zamkniętym; podczas studzenia pieca otwór *c* otwierają, a chełm *d* z małym kominkiem wytwarza potrzebny ciąg.

Ryc. 141.



Ślimak.

Tygle ogniotrwałe. Tygle grafitowe z gliny i grafitu służą do topienia metali. Tygle heskie zrobione są z gliny z ostrym piaskiem; tygle te są mniej ogniotrwałe od grafitowych.

Kamienie murowe i dachówki.

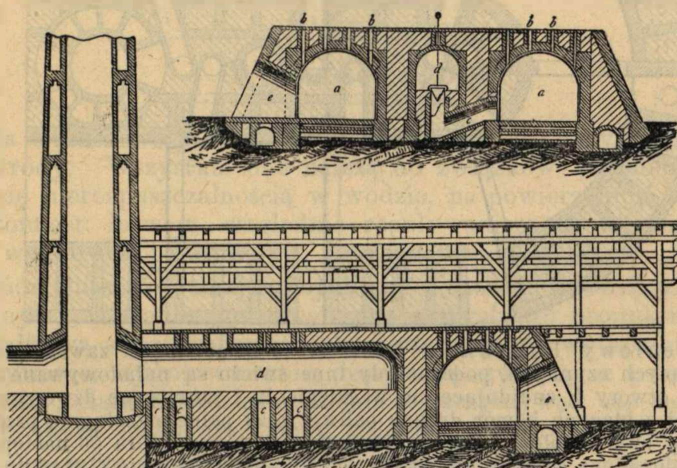
Materyałem na zwyczajne kamienie murowe, cegły licowe, dachówki, dreny i podobne fabrykaty jest niebiesko-szara lub żółta glina, zawierająca żelazo i wapno (Lehm), jak również niekiedy większe ilości piasku. Materyał mający do 80% gliny nazywają tłustym, glinę z większą ilością

piasku nazywają—chudą. Większe kawały wapienia, żwiru, gipsu i siarczku żelaza są szkodliwe i zmniejszają wytrzymałość wyrobu. Mianowicie stosuje się to do większych kawałów wapienia. Podczas wypalania cegły, wypala się i wapień, który przy przyjęciu wody gasi się i powoduje rozerwanie się cegły. Zawartość miałko-ziarnistego węglanu wapniowego nie powinna przewyższać 25%.

Dobywanie gliny odbywa się odkrywką lub duklami.

Wydobyta glina dla lepszego wzruszenia i wytworzenia większej plastyczności i równości bywa „przezimowana" lub „przeletniona", „przegnojona", wzgl. wypławiona i następnie w ślimakach (siekaczach glinowych (ryc. 141) lub w maszynach ugniatających dobrze przerobiona.

Ryc. 142.



Piec pierścieniowy Hoffmanna i Lichta (objaśnienie patrz pod ryc. 143).

Formowanie odbywa się albo z wolnej ręki w drewnianych formach (strychowanie), albo w prasach ceglarskich, przyczem glina wyprasowuje się z mundsztuka w formie balasa o ścianach prostolinijnych, który zostaje precinanym drutami lub nożami na cegły odpowiedniej wielkości.

Płaskie dachówki (karpiówki) są wyciskane z mundsztuku ceglarskiej maszyny jako płaska wstega ze zgrubieniem po środku. Następnie część zgrubienia pozostawiają (będzie to piętka czyli dziobek); resztę zgrubienia ścinają. Robią też karpiówki z dwoma piętkami. Falcowe (składane) dachówki robią przeważnie w gipsowych formach.

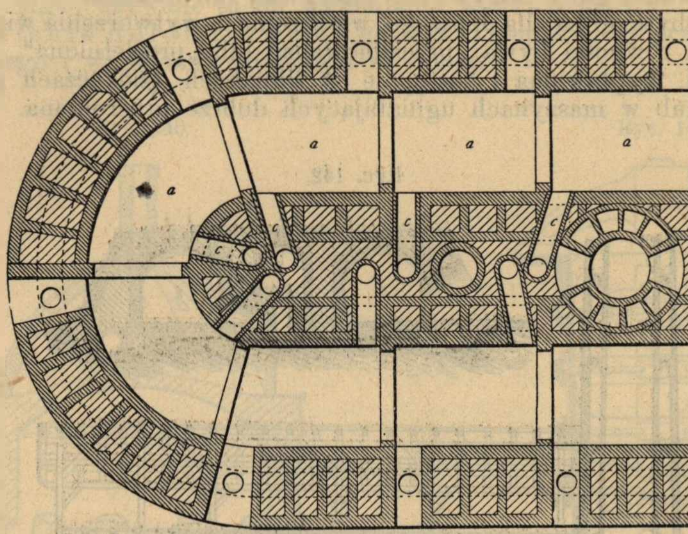
Wysuszone powoli i uważnie cegły wypalają w piecach polowych lub obecnie najczęściej w piecach komorowych, pracujących bez przerwy, okrągłych lub eliptycznych (piece pierścieniowe ryc. 142 i 143) w temperaturze 900—1000° C.

Normalny wymiar cegieł w Niemczech wynosi: 25 : 12 : 6,5 cm, na Węgrzech 29 : 14 : 6,5 cm, w Rosyi 6 : 3 : 1½ wierszków, u nas zaś 12 : 6 : 3 cali nowopolskich. W Austryi wymiary takie jak na Węgrzech. We Francyi 220 : 107 : 55 mm; w Szwajcaryi 250 : 120 : 60 mm.

Często cegły polewają barwnie.

Literatura: Muspratt, Theoretische, praktische und analitische Chemie. 4 wyd. Brunświk 1901—1903 (Fr. Vieweg & Sohn). — Neues Handwörterbuch der Chemie. Brunświk (Fr. Vieweg & Sohn). — E. Heusinger von Waldegg und P. Kayser, Die Ziegel- und

Ryc. 143.



Piec pierścieniowy Hofmana i Lichta. Z komór *a* jest zawsze pewna ilość około siebie leżących czynnych, podczas gdy inne świeżo są naładowywane i wyładowywane. Przez otwory *b*, znajdujące się w sklepieniu i zakrywane dzwonami wrzuca się do środkowej z idących komór drobne paliwo; gazy palne przeciągają przez komory naprzód, oddają swe ciepło i wchodzą z ostatniej komory, która od następnych nieczynnych jest oddzielona zasłoną papierową, do kanału dymowego *c*, stąd do zbiornika dymowego *d* i nakoniec do komina. Podczas tego od tyłu wstępuje zimne powietrze i oziębiając wypalony już wyrób samo się ogrzewa i także wchodzi do komory się wypalającej. Gdy piec w ruchu, to włazy *e* (służące do ładowania i wyładowania komór przed komorami w ruchu są zamurowane. Z każdej komory prowadzi kanał dymowy *c*, zakrywający się dzwonem *f*, do zbiornika *d*.

Röhrenbrennerei, Lipsk (Th. Thomas). — Bock, Die Ziegelfabrikation. 9 wyd. Lipsk 1901 (B. F. Voigt). — H. Grimm, Die Fabrikation des Feldspatporzellans (A. Hartleben). — Schamberger, Die Keramische Praxis (A. Hartleben). — C. Bischof, Gesammelte Analysen der in der Tonindustrie benutzten Mineralien etc. Lipsk 1901 (Quandt & Händel).

Oleje tłuste i tłuszcze stałe, mydła, wosk, oleje lotne (eteryczne), żywice, kauczuk i gutaperka.

Własności ogólne.

Ciała tłuszczowe stałe i ciekłe spotykamy we wszystkich trzech działach przyrody. Wszystkie one należą do związków organicznych i wyróżniają się nierozpuszczalnością w wodzie, na powierzchnię której wypływają, natomiast łatwem względnie rozpływaniem się w eterze, benzynie, siarczku węgla, chloroformie i t. p. rozpuszczalnikach.

Oprócz tłuszczów, znajdujących się w świecie zwierzęcym, roślinnym i mineralnym, w stanie gotowego już naturalnego produktu, oddzielenie którego odbywa się sposobem mechanicznym przez wytapianie, wytłaczanie, wymywanie, wygotowywanie, destylacyę zwykłą, z pomocą lub bez pomocy pary, ciała tłuszczowe podobne otrzymywać się dają na drodze chemicznej przez suchą destylacyę, utlenienie, tworzenie eterów i t. d.

Różnice jakie wykazują tłuszcze pod względem pochodzenia, składu chemicznego, zastosowania i cech wspólnych lub różnych, dają nam możność podzielenia ich na 4 klasy.

Grupa I. Oleje i tłuszcze stałe.

Ciała tłuszczowe powstają w organizmach zwierzęcych i roślinnych jako produkt fizyologicznej przemiany materyi, i skupiają się w różnych jego częściach. Składają się one przeważnie z pojedyńczych, rzadziej mieszanych, obojętnych trójglicerydów kwasów tłuszczowych, głównie olejowego, palmitynowego, stearynowego i niekiedy lnianego. Pozostawiają na papierze tłuste plamy nie niknące, a w stanie dostatecznej czystości nie posiadają prawie zapachu i smaku.

Do nich zaliczamy: oliwę, olej sezamowy (łogowy), masło krowie, szpik kostny, tran, łój wołowy, szmalec, olej kokosowy; palmowy i t. d. Główne zastosowanie znajdują wymienione tłuszcze jako artykuły spożywcze, następnie do oświetlenia, w malarstwie, w garbarstwie, w mydlarstwie, jako mazie i t. d. Traktując tłuszcze alkaliami lub kwasem siarkowym, rozszczepiamy trójglicerydy na wolne kwasy tłuszczowe i glicerynę. Sole alkaliów służą jako mydła, ołowiane jako plastry. Wolne stałe kwasy tłuszczowe, mianowicie palmitynowy i stearynowy używają się do fabry-

kacyi świec. Drogą syntezy otrzymać można wymienione ciała tłuszczow tej klasy w celach naukowych, fabrykacya ich wszakże na wielką skal nie wytrzymuje rachunku.

Grupa II. Wosk i jego gatunki.

Produkt ten, pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, składa się nie jak tłuszcze poprzedniej grupy z glicerydów kwasów tłuszczowych, lecz z eterów tłuszczowych, wyższych jedno, a niekiedy dwuatomowych alkoholów. Zawiera on wolne kwasy tłuszczowe i wolne alkohole woskowe, niezależnie od zostających w związku, a oprócz nich inne jeszcze wysoko wrące węglowodory. Wosk znajduje duże zastosowanie w medycynie, w fabrykacyi świec, w malarstwie, do napawania drzewa i nadaje się do wielu innych celów. Do tej grupy należą: woski roślinne, zwierzęce, także pokrewne im tłuszcze z wełny (lanolina) i olbrot, z wielorybiego mózgu.

Grupa III. Oleje lotne (eteryczne), żywice, kauczuk i gutaperka.

Dokładne określenie tych związków przedstawia znacznie więcej trudności niż opisanie poprzednich dwóch grup. W ogólności pojmujemy pod postacią olejów lotnych (eterycznych) ciecze stosunkowo lekkie, wonne, posiadające pewien właściwy sobie smak, nie zostawiające po sobie plam tłustych na zwilżonym niemi papierze i ulatniające się stosunkowo łatwo same przez się lub z parą wodną podczas destylacyi. Otrzymujemy je ze świata roślinnego, a w ostatnich czasach i sztucznie na drodze syntezy. Pod względem własności chemicznych różnią się one bardzo między sobą. Wiele z nich należy do węglowodorów grupy aromatycznej, przeważnie terpenów, są jednak takie, które zaliczamy do alkoholów, aldehydów, ketonów, kwasów i ich połączeń. Również i zachowanie się tych ciał względem kwasów, alkaliów i t. p. chemicznych odczynów jest różne i zależne od ich budowy. Oleje lotne mają olbrzymie zastosowanie w fabrykacyi perfum i wódek, zależnie od właściwego sobie zapachu lub smaku, dalej służą jako rozpuszczalniki, w malarstwie i do innych licznych celów. W ścisłym związku z olejami lotnemi zostają inne wonne wytwory świata roślinnego, więcej lub mniej stałej konsystencyi, znane nam jako balsamy, żywice i gumożywice. Właściwości chemiczne ciał tych, mniej jeszcze niż poprzednich są zbadane, a mimo to, ciała te znalazły bardzo obszerne zastosowanie z powodu swoich fizycznych i leczniczych własności. Zamykając ogólny zarys działu żywic, wspomnieć musimy o tajemniczej fabrykacyi w świecie roślinnym takich pierwiastków, z jakich utworzony jest kauczuk i gutaperka.

Grupa IV. Oleje mineralne naturalne i sztuczne, wosk ziemny i asfalt.

Produkty, zwane mineralnymi, powstały przed tysiącami lat we wnętrzu ziemi, prawdopodobnie pod wpływem rozkładania się ciał roślinnego i zwierzęcego pochodzenia. Pochodzenie ich kopalne nadało im niewła-

ściwą nazwę mineralnych, chociaż w rzeczywistości są węglowodorami tłuszczowymi lub aromatycznymi. Drogą syntezy otrzymywać je można, jak inne ciała tłuszczowe, jedynie w celach naukowych, materyał bowiem naturalny jest tak obfity i tani, że produkowanie fabryczne nie wytrzymałoby rachunku. Olbrzymie zastosowanie zawdzięczają te produkty własnościom swoim jako rozpuszczalniki, materyał do oświetlenia, do smarowania i jako surowy produkt, z którego obecnie otrzymują się całe szeregi związków chemicznych np. barwniki. Ponieważ produkty te zostają w ścisłej łączności z działem, z którym związana jest sucha destylacya, w nim też opisane będą więcej szczegółowo.

Analiza tłuszczów i żywic.

Dla rozpoznawania i określania tłuszczów i żywic posiadamy pewne już ustalone metody analityczne. Szczegółowe wskazówki do tych badań podane są w dziełach: „Analiza tłuszczów i rodzajów wosku“ przez Benedykta i Ulzera, 1903 (Berlin, J. Springer) i „Analiza żywic i t. d.“ przez K. Dietericha. Zaznaczymy tu tylko ogólny zarys. Zmydlanie się danego tłuszczu wykazuje nieobecność w nim olejów mineralnych i parafiny. Ciężar właściwy dla tłuszczów stałych oznaczać należy w 100° C. Liczby Reichert-Meissla wskazują ilość ulatniających się z wodą kwasów, zaś liczby Hehnera procentowe obliczenie w wodzie nierozpuszczalnych kwasów tłuszczowych. Liczby zmydlania się podług Köttsdorffera wskazują w gramach ilość wodzianu potasu, potrzebnego dla zmydlenia 100 gramów tłuszczu. Liczby jodowe podług Hübla wykazują zdolność pochłaniania jodu przez nienasycone kwasy tłuszczowe. Liczby kwasu wskazują ilość wolnych, w danym tłuszczu istniejących kwasów tłuszczowych. W wielu przypadkach niezbędnem jest jeszcze oznaczenie lepkości, zdolności załamywania światła i działalności optycznej, a także oznaczanie zapomocą pewnych odczynów części składowych charakterystycznych lub zanieczyszczeń.

Oleje tłuste i tłuszcze stałe.

Oleje tłuste i tłuszcze stałe wytwarzają się w ustrojach roślinnych i zwierzęcych. Roślina tworzy ciałka tłuszczowe z dwutlenku węgla, znajdującego się w powietrzu, czyli ze składowych jego pierwiastków; gromadzi go przeważnie w nasionach, zarodkom których służy on za pokarm. Zwierzę zużytkowując w karmie tłuszcze roślinne, wpływające dodatnio na jego drogi oddechowe, wytwarza ze swojej strony w procesie fizyologicznym swoim tłuszcze nowe, odkładające się w różnych częściach jego organizmu, a służące mu w razie niedostatecznego pokarmu zapasowym materyałem odżywczym. Takim więc sposobem gotowe tłuszcze roślinne zamieniają się na zwierzęce, a potwierdzeniem tego jest tożsamość składników pierwszych i drugich.

Zawartość tłuszczu w nasionach roślin jest bardzo różna, zacząwszy od 0,75% aż do 54%. W zwykłych naprzykład warunkach zawierają:

nasiona	ryżu	0,75%	tłuszczu
„	pszenicy	1,85„	„
„	żołędzi	3,60„	„
„	kukurydzy	4,80„	„
„	migdałów gorzk.	28,00„	„
„	maku	43,00„	„

Tłuszcze zbierające się u zwierząt w różnych częściach ich organizmu, mianowicie pod skórą na muskułach, nerkach, kiszkach, w mleku i kościach, różnią się pod względem ilościowego stosunku części składowych. Mleko i masło zawiera ponadto jeszcze pewne, sobie właściwe, charakterystyczne składniki. Wachanie wzajemnego ilościowego stosunku części składowych tłuszczu, pochodzącego z jednej i tej samej części organizmu, zależne bywa jeszcze od wieku i zdrowia zwierzęcia, pory roku i rodzaju paszy. W analogiczny sposób oddziaływują na tłuszcze roślinne warunki klimatyczne i rodzaj gleby.

Najlepszym przyrządem do analitycznego oznaczenia tłuszczu zwierzęcego i roślinnego, jest aparat ekstrakcyjny Soxhlet'a.

Części składowe tłuszczów stałych i olejów tłustych.

Istotę główną olejów tłustych i tłuszczów stałych stanowią pojedyńcze, rzadziej mieszane, obojętne trójglicerydy kwasów tłuszczowych (Kreis i Hafner: Sprawozdanie niemieckiego towarzystwa chemicznego rok 1903, 36, 1123), mianowicie: palmitynowego $C_{16}H_{32}O_2$, stearynowego $C_{18}H_{36}O_2$ i oleinowego $C_{18}H_{34}O_2$.

Oprócz wymienionych zawierają tłuszcze zazwyczaj jeszcze w większych lub mniejszych ilościach mieszane glicerydy obojętne innych kwasów tłuszczowych (np. kwas lniany czyli lnianoolejowy), dalej wolne kwasy tłuszczowe (w starych zjełczałych tłuszczach), glikozę lub produkty rozkładu tejże, tiostearynę, barwniki, oleje lotne (eteryczne) i t. d Przymieszki podobne nadają danym tłuszczom właściwości charakterystyczne, nie zostające bez wpływu na zastosowanie produktu.

Glicerydy wymienionych trzech kwasów tłuszczowych, t. j. palmityna, stearyna i oleina, stanowiące podstawową istotę tłuszczów ciekłych i stałych różnią się między sobą punktem topliwości, a mianowicie:

palmityna	$C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3$	topi się w	$+63^0$
stearyna	$C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3$	„ „	$+66{,}5^0$
oleina	$C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$	„ „	-6^0

Punkt topliwości, a właściwie punkt zastygania poszczególnych tłuszczów ciekłych i stałych, a również i stan ich skupienia zależne są bezwarunkowo od wzajemnego stosunku ilościowego wymienionych glicerydów w danym tłuszczu.

Punkt zastygania niektórych tłuszczów, podług Shukoff'a, jest następujący: łój barani 43,2^0; łój wołowy 42,8^0; szpik kostny (tłuszcz) 32,6^0; masło 26,2^0; tłuszcz kokosowy 22,6^0.

Ponieważ punkty topliwości i zastygania tłuszczów stałych nie występują dostatecznie ściśle, lecz wahają się w względnie rozległych granicach, nie należy opierać się na nich w badaniach analitycznych. Prakty-

czniej będzie tłuszcze te zmydlić i określić punkt zastygania w otrzymanej mieszaninie kwasów tłuszczowysh.

Z dotychczas wykrytych w tłuszczach stałych i ciekłych kwasów tłuszczowych, ważniejszymi są:

1. Grupa kwasu mrówkowego: $C_n H_{2n} O_2$.

kwas masłowy	$C_4H_8O_2$		punkt wrzenia 163°
„ waleryanowy	$C_5H_{10}O_2$		„ „ 174°
„ kapronowy	$C_6H_{12}O_2$		„ „ 205°
kwas kaprylowy	$C_8H_{16}O_2$		„ „ 237°
„ kaprynowy	$C_{10}H_{20}O_2$		„ „ 270°
„ laurowy	$C_{12}H_{24}O_2$	punkt topl. 43,5°	„ „ 225° (100 mm)
„ mirystynowy	$C_{14}H_{28}O_2$	„ „ 53,8°	
„ palmitowy	$C_{16}H_{32}O_2$	„ „ 62,0°	„ „ 271° (100 mm)
„ stearynowy	$C_{18}H_{36}O_2$	„ „ 69,2°	„ „ 291° (100 mm)
„ arachowy	$C_{20}H_{40}H_2$	„ „ 75,0°	

2. Grupa kwasu akrylowego $C_n H_{2n-2}O_2$.

kwas tyglinowy	$C_5H_8O_2$	punkt topl. 64,5°	punkt wrzenia 198,0°
„ hypogenowy	$C_{16}H_{30}O_2$	„ „ 33,0°	
„ fysetelowy	$C_{16}H_{30}O_2$	„ „ 30,0°	
„ olejowy	$C_{18}H_{34}O_3$	„ „ 14,0°	„ „ 223,0° (100 mm)
„ döglingowy	$C_{19}H_{36}O_2$	zastyga 40,0°	
„ erukowy	$C_{22}H_{42}O_2$	punkttopl. 33—34°	„ „ 254,5° (100 mm)

3. Grupa rzędu $C_n H_{2n-4}O_2$.

kwas eläomargarynowy	$C_{17}H_{30}O_2$	punkt topl. 48,0°
„ linolowy (lniany)	$C_{18}H_{32}O_2$	

4. Grupa rzędu $C_n H_{2n-6}O_2$

kwas linolinowy	$C_{18}H_{30}O_2$
„ isolinolinowy	$C_{18}H_{30}O_2$
„ jecorynowy	$C_{18}H_{30}O_2$

5. Grupa rzędu $C_n H_{2n-2}O_3$.

kwas rycynowy	$C_{18}H_{34}O_3$	punkt topl. 16—17°

Otrzymywanie tłuszczów.

Sposób dobywania tłuszczów ciekłych i stałych podany już był przy opisie własności ogólnych. Zaznaczyć należy tylko, że operacye wytapiania i wytłaczania stosuje się przeważnie względem tłuszczów służących za pożywienie. Czynność to tak prosta, że szczegółowe opisywanie procesu wytłaczania bez straty pominąć można. Do tej czynności używane są prasy, zacząwszy od najprostszych ręcznych, a skończywszy na wielkich

hydraulicznych, ciśnienie których dochodzi od 150 do 200 atmosfer. Należy wszakże nadmienić, że nasiona roślinne, mające być poddane tłoczeniu odpowiednio przygotować potrzeba. Migdały np. uwolnić należy od skorupek, inne nasiona rozdrobnić, czyli przegnieść np. nasienie lnu, a następnie nawet ogrzać. Tak przygotowane nasiona nakłada się do worków bawełnianych lub przygotowanych z innej tkaniny i poddaje się tłoczeniu, nieraz kilkakrotnemu. Kuchy czyli wytłoczyny niektórych nasion są doskonałym karmem dla inwentarza; o ile one wszakże nie nadają się do tego celu, resztki oleju wydobyte z nich być mogą przez zastosowanie wypłukiwania odpowiednim rozpuszczalnikiem. Olej surowy otrzymany przez wytłaczanie podlega odstaniu, odcedzeniu i innym operacyom rafinacyjnym, dla uwolnienia go od celulozy, barwników, szlamu, mętów i osadu. Do rafinacyi używany jest ogólnie kwas siarczany, 1—2%, którym olej traktują i który następnie usuwany zostaje z oleju przez przemywanie oleju wodą, mlekiem wapiennem lub roztworem sody.

Wytapianie stosowane do tłuszczów stałych świata zwierzęcego, polega na uwolnieniu tłuszczu z tkanek. Odbywa się ono na wolnym ogniu, lub za pomocą pary w temperaturze 180—200°. Ostatni sposób jest racyonalniejszy. Dla szybszego zniszczenia tkanek, a tem samem łatwiejszego uwolnienia z nich ciałek tłuszczowych, dodawany bywa niekiedy kwas siarkowy w niewielkich ilościach, który następnie przemywaniem wodą usuwany zostaje. Sklarowany i odcedzony czysty tłuszcz wylewany zostaje w formy dla zastygnięcia.

Jeżeli otrzymany w ten sposób łój, przed jego zupełnem zakrzepnięciem potraktujemy 10% benzyny, ostatnia rozpuści łatwiej topliwy gliceryd olejowy, tak zwany olej łojowy, który przez prasowanie oddzielić można od reszty twardszych części, zwanych łojem prasowanym. Gotowanie zwykłe na wodzie stosuje się przeważnie podczas dobywania tłuszczu z tłustych owoców np. ziarn palmowych i z niektórych części zwierzęcych np. z części ryb tran dających.

Do wymywania używany bywa siarczek węgla, lub benzyna. Ostatnia jest właściwszą. Operacyę wymywania najlepiej uskuteczniać w aparatach, działających nieprzerwanie. Otrzymane w ten sposób tłuszcze nie nadają się wszakże do użycia jako artykuł spożywczy, zachowują bowiem do pewnego stopnia ślady i zapach, użytego do wymywania rozpuszczalnika.

Własności. Zachowanie się.

Oleje tłuste przedstawiają w zwykłej temperaturze ciecze o lekko żółtawem, rzadziej zielonawem (od chlorofilu) zabarwieniu, zostawiające na papierze tłuste, nie niknące plamy. Tłuszcze o stałej konsystencyi są białe, lekko żółtawe, rzadziej ciemno zabarwione np. olej palmowy. Ogólnie w wodzie nierozpuszczalne, w alkoholu cokolwiek, za to łatwo rozpływające się w eterze, siarczku węgla, chloroformie i t. p. rozpuszczalnikach. W stanie dostatecznej czystości nie posiadają zapachu i smaku, i dopiero właściwe danemu tłuszczowi inne składniki lub produkty rozkładu, nadają im te charakterystyczne cechy. Nie ulatniają się w zwykłych warunkach. Poddane destylacyi, pod ciśnieniem, ulegają rozszczepieniu na prostsze węglowodory lub pierwiastki lotne. Oprócz wolnych kwasów tłuszczowych i produktów dalszego ich rozkładu z gliceryny wydziela się akroleina.

Starannie otrzymane, czyste tłuszcze dają się względnie długo przechowywać bez zepsucia. W razie obecności w nich jednak cząstek pochodzenia azotowego (białkanów), następuje w nich w przystępie wody czy wilgoci, stosunkowo szybki rozkład, którego następstwem jest rozszczepienie się glicerydu na wolne kwasy tłuszczowe i glicerynę, utlenianie się, sam zaś produkt nabiera niemiłego, ostrego smaku i charakterystycznego, zjełczałego zapachu.

Ogrzewane z wodnymi lub alkoholowymi roztworami alkaliów— zasad, rozpadają się, dając sole zasadowe kwasów tłuszczowych — mydła i wolną glicerynę (Chevreul 1822) podług wzoru:

$$\underset{\text{oleina}}{C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3} + 3NaOH = \underset{\text{mydło oleinowe sodowe}}{3C_{18}H_{33}NaO_2} + \underset{\text{gliceryna}}{C_3H_5(OH)_3}.$$

Mydła sodowe i potasowe rozpuszczają się w wodzie, wapienne są nierozpuszczalne, ołowiane zaś tworzą produkt lepko mazisty (plastry).

Rozszczepienie glicerydów na wolne kwasy tłuszczowe i glicerynę uskutecznić można za pomocą użycia samej wody w wysokim ciśnieniu lub ogrzewania ich z kwasem siarkowym rozcieńczonym. Jest to najprostsza i najłatwiejsza metoda otrzymywania wolnych kwasów tłuszczowych, bowiem uwolniona ze związku gliceryna zostaje rozpuszczoną w wodzie.

Zachowanie się olejów na działanie powietrza jest różne i zależne od obecności w nich kwasu linolowego — lnianego. Zawartość duża jego w danym tłuszczu powoduje wysychanie ostatniego, jak to widzimy przy oleju lnianym, tworzącym glazurę twardą, gdy tymczasem oleje nie zawierające tego składnika, nawet wobec wielkiego utlenienia nie wykazują podobnych objawów. Jest to zatem właściwość kwasu lnianego. Ztąd też rozróżniamy oleje schnące, nie schnące lub lekko schnące — właściwie gęstniejące.

Zastosowanie stałych i ciekłych tłuszczów jest niesłychanie obszerne. Jedne z nich, jak: oliwa, olej sezamowy, masło, margaryna, łój, smalec i t. p., stanowią ważny artykuł spożywczy a jednocześnie, oprócz wielu innych mają obszerne zastosowanie w technice, jako smary, materyał oświetlający, do fabrykacyi mydeł, pokostów i t. d.

Opisanie ważniejszych olejów tłustych i tłuszczów stałych.

a) Oleje roślinne niewysychające lub lekko schnące.

Z nieschnących olejów roślinnych ważniejsze są oliwa, olej z nasion owocu oliwnego, olej migdałowy, leszczynowy, z nasion moreli i brzoskwiń; z lekko schnących: rzepakowy, łogowy („Leindotteröl"), bawełniany, gorczycowe, kurkasowy, krotonowy i rycynowy.

Oliwa. Powszechnie znaną oliwę otrzymuje się z owoców drzewa oliwnego (Olea europea L.). Obok figowca i winnej lozy stanowi drzewo oliwne jedno z ważniejszych bogactw krajów, położonych na wybrzeżach morza Śródziemnego. Zbiór oliwek odbywa się w czasie od września do grudnia. Owoc jest wielkości naszego dużego orzecha laskowego i zawiera w swej śródowocni około 56% tłustego oleju, w twardej skorupce około 6% i w nasieniu około 12%.

Dla otrzymania oliwy pięknej, używanej do jedzenia, owoce winny być zbierane ręcznie, zupełnie dojrzałe, lecz nie przejrzałe; następnie rozłożone w ciągu 4—5 dni, poczem, śródowocnia starannie zebrana i roztarta na miazgę, poddana zostaje tłoczeniu na zimno. Oczywiście miazgę do tłoczenia nakłada się do worków z tkaniny odpowiedniej mocy. Wytłoczoną oliwę pozostawia się czas dłuższy w zabezpieczeniu przed dostępem powietrza, a następnie filtruje. Ta pierwsza partya, tłoczona na zimno nosi miano oliwy dziewiczej (Huile vierge). Pozostałą po tłoczeniu pierwszem miazgę, poddaję się tłoczeniom następnym; t. j. drugiemu na zimno, lecz znacznie silniejszemu i następnie trzeciemu na gorąco. Otrzymaną z tych poszczególnych następnych tłoczeń oliwę znajdujemy w handlu jako gatunki pośledniejsze.

Dla otrzymania oliwy z nasion, rozciera się je w odpowiednich młynkach, a następnie tłoczy jak wyżej. W wielkich olejarniach nie zadają sobie trudu oddzielania śródowocni, z której oliwa jest faktycznie najlepszą, lecz rozcierają całkowity owoc z nasieniem w młynach, i poddają wielkiemu ciśnieniu pras hydraulicznych. Nadto resztki oleju z wytłoczyn wymywają siarczkiem węgla. Do celów technicznych używane są przeważnie produkty trzeciego i czwartego tłoczenia. Jeżeli oliwkom (owocom) nagromadzonym pozwolimy się zagrzać i przefermentować, a następnie dopiero poddamy je tłoczeniu, otrzymamy olej, zawierający wolne kwasy tłuszczowe, używany do fabrykacyi barwników alizarynowych. Jest to olej turnautowy i turecki czerwony (Türkischrotöl), używany przy tureckiem farbowaniu tkanin alizaryną na czerwono.

Oliwa zawiera około 66% oleiny, około 6% linoleiny, resztę stanowią przeważnie palmityna, niewielka ilość stearyny i glicerydy: arachinowy i fytosterynowy. Tłoczona na gorąco, bogatszą jest w palmitynę, stąd też podczas oziębiania mętnieje łatwiej, wydzielając kryształy palmityny. Barwa oliwy jest od słabo-złotawego do zielonkawego odcienia.

Oliwa z nasion owoców oliwnych. Tłoczona jak poprzednia lub wymywana za pomocą siarczku węgla. Zabarwienie jej zielonawo-brunatnego odcienia. Większą rozpuszczalnością w alkoholu różni się od oliwy zwykłej, ponieważ zawiera większą ilość kwasów tłuszczowych, lecz jakością składników zbliża się do niej bardzo.

Olej leszczynowy. Otrzymuje się go przez tłoczenie owoców orzecha laskowego (Corylen savellana L.) Koloru złotawo-żółtego, przejrzysty o zapachu samych orzechów. Składnikami zbliżony do oliwy.

Olej migdałowy. Olej otrzymywany z owoców obu odmian migdałowców (Prunus amygdalus) stanowi niemal czystą oleinę. Słodkie i gorzkie migdały dają jednakowy olej tłusty, z tą tylko różnicą, że wydajność słodkich migdałów sięga 52—54%, gorzkich zaś waha się około 43%. Główne zastosowanie znajduje on w medycynie, w wyrobie kosmetyków i mydeł toaletowych.

Migdały gorzkie, oprócz oleju tłustego, zawierają jeszcze około 2% amygdaliny—$C_{20}H_{27}NO_{11}$, t. j. glycosydu, który przez obecność w nich także enzym—emulsyny, rozkłada się w obecności wody na dekstrozę, kwas pruski i olejek eteryczny migdałów gorzkich (benzaldehyd) t. j. aldehyd benzylowy, podług wzoru:

$$\underset{\text{Amygdalina}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2H_2O = \underset{\text{Dekstroza}}{2C_6H_{12}O_6} + HCN + \underset{\text{aldehyd benzylowy.}}{C_6H_5COH.}$$

Podobnie do migdałów, dają olej tłusty nasiona brzoskwini i moreli. Zawierają one również pewne niewielkie ilości amygdaliny, którą posiadają w jeszcze mniejszej ilości nasiona śliwek i wisien. Ztąd też miazgę z tych nasion po wytłoczeniu oleju tłustego używają do wyrobu niektórych wódek jak:

z miazgi brzoskwiniowej przygotowują „Persico“,
„ morelowej „ „Ratafię“,
„ śliwkowej „ „Śliwowicę“,
„ wiśniowej „ „Wiśniówkę“.

Olej brzoskwiniowy i morelowy tłusty służy między innemi, jako zbliżony do migdałowego, do fałszowania ostatniego, chociaż co prawda w praktyce najczęściej używają do tego celu innych, jeszcze tańszych olejów, mianowicie: makowego, orzechowego, bawełnianego, łogowego i oliwy.

Olej orzachowy. Olej orzachowy otrzymujemy przez trzykrotne tłoczenie nasion owocu orzacha (Sem Arachidis). Orzach jest rośliną jednoletnią, której zawiązki i owoce dojrzewają w ziemi. Przeciętna wydajność oleju dosięga 40%. Olej posiada kolor żółtawy, jest bez zapachu o smaku bobu. Każde z poszczególnych tłoczeń dostarcza innego produktu pod względem dobroci i wartości, począwszy od artykułu spożywczego, a skończywszy na technicznym, a więc do oświetlenia i w mydlarstwie używanym. Jest on rzadszym od oleju rzepakowego, krzepnie w —3° do —7°. Najwięcej stosowany jest w Anglii i Francyi do wyrobu mydła. Ciekłą część składników tego oleju stanowią trójoleina i trójlinoleina, stałą zaś kwas lignocerynowy (p. t. 81° C) i arachinowy pod postacią trójglicerydów. Wytłoczyny używane są na karm dla inwentarza.

Olej rzepakowy. Olej ten wytłaczany z nasion gatunku rzepaków (Brassica Napi), zawiera oprócz oleiny przeważnie glicerydy kwasu erukowego i stearowego. Rafinowany olej, jasno żółtawego zabarwienia, posiada smak nieprzyjemny i właściwy sobie zapach charakterystyczny. Pierwotnie przed wprowadzeniem nafty, służył do oświetlenia wyłącznie niemal, dziś jednak używany jest przeważnie do fabrykacyi gorszych mydeł i jako smar. Podobny olej otrzymuje się również z nasion rzepy.

Olej sezamowy (łogowy). Olej wytłaczany jest z nasion rośliny zielnej, jednoletniej (Sesamum orientale), rosnącej dziko w Indyach, a hodowanej w Chinach, Egipcie, na Wschodzie, w Rosyi południowej, na Kaukazie i Krymie. Wydajność oleju z nasion dosięga 50%. Olej ten znanym i używanym był przez starożytnych Egipcyan i Babilończyków jako artykuł spożywczy. Partya z pierwszego pochodząca tłoczenia jest bardzo dobra i nawet przez prawo dozwolona do wyrobu margaryny. W 15° C olej łogowy jest 16 razy gęstszym od wody; krzepnie w —5°. Oprócz oleiny, palmityny i stearyny zawiera i gliceryd kwasu linolowego. Zastosowanie obszerne ma jako artykuł spożywczy, dalej w technice we wszelkich gałęziach. Charakterystyczne czerwone zabarwienie, jakie daje w razie traktowania go cukrem i kwasem solnym, lub alkoholowym roztworem furfurolu, ułatwia wykrywanie tego produktu nie tylko w olejach nim zafałszowanych, lecz i w maśle sztucznem.

Olej lniankowy. Otrzymujemy go z nasion Myagrum sativum L. Lekko schnący, o zabarwieniu złotawo-żółtem, zawiera glicerydy kwasów linolowego, palmitynowego, oleinowego i erukowego. Używany bywa do fabrykacyi mydła i do palenia (oświetlenia).

Olej kukurydzowy. Olej kukurydzowy otrzymujemy z nasion Zea Mays. Zabarwienie jego jest złotawo-żółte, smak i zapach słaby, przypominający zapach zboża. Partya pochodząca z pierwszego tłoczenia jest cieczą gęstawą. W oleju tym znaleziono oprócz kwasów: stearynowego, palmitynowego i oleinowego, arachinowy, linolowy, hypogeowy, olejowy, lenolowy a nadto kapronowy, kaprynowy i kaprylowy. Używany bywa w technice jak inne, i do fałszowania szmalcu wieprzowego.

Olej bawełniany. Różne gatunki Gossypiumu dostarczają tego artykułu. Wytłaczanie nasion odbywa się dwukrotnie; pierwszy raz na zimno, drugi na gorąco. Olej bawełniany zawiera palmitynę, stearynę, oleinę, linoleinę, nadto nieznaczne ilości glicerydu linolenowego i glicerydu kwasów tłuszczowych, rzędu „Oksy", co czyni go lekko schnącym. Po uwolnieniu go od stearyny, którą sam obficie osadza, używany jest do fałszowania droższych olejów, przeważnie oliwy i szmalcu wieprzowego.
Używany jest również do wyrobu mydła i jako smar.

Olej gorczycowy. Dostarczają go nasiona obficie hodowanej rośliny Brassica vel Sinapis nigra, i indyjskiej Sareptskiej gorczycy Brassica vel Sinapis juncea. Wydajność oleju z nasion waha się między 22—28%. Olej ten ma bardzo duże zastosowanie jako artykuł spożywczy w Rossyi i w wyrobie mydła. Duże zastosowanie znajdują uwolnione od oleju tłustego nasiona gorczycy, t. j. wytłoczyny. Sproszkowane subtelnie służą do wyrobu musztardy, a grubszy proszek używany jest w medycynie w postaci synapizm. Takie zużytkowanie wytłoczyn powoduje obecność w nasieniu soli potasowej kwasu myronowego i myrosyny, który w obecności wody rozkłada się na cukier, kwaśny siarczan potasu i eteryczny olejek gorczycowy, podług wzoru:

$$C_{10}H_{18}KNS_2O_{10} = C_6H_{12}O_5 + KHSO_4 + \underset{\text{olej gorczycowy eteryczny.}}{C_3H_5CNS.}$$

Oprócz glicerydów kwasu stearynowego i oleinowego zawiera olej gorczycowy tłusty, glicerydy kwasów erukowego, dalej behenowego i płynnych kwasów tłuszczowych.

Olej krocieniowy. Wspominamy o nim jedynie dla tego, że owoce drzewa krocieniowego (Croton tiglium), rosnącego na wybrzeżu malabarskiem i w Azyi, zawierają względnie dużo, bo 33% oleju i, że olej ten znany był jeszcze za czasów Herodota. W tecznice naszej zastosowania nie znajduje, używany jest wyłącznie niemal w medycynie, dla swych drażniących tkanki własności.

Olej kurkasowy wytłaczany jest z nasion Jatropha Curcas. Jakością składników nie różni się od przeciętnych olejów tłustych. Zastosowanie ma w mydlarstwie, w fabrykacyi świec, jako smar i materyał oświetlający.

Olej rycynowy (rącznikowy lub kleszczowinowy). Powszechnie znany olej rycynowy, używany w medycynie, ma także duże zastosowanie

w technice, mianowicie w mydlarstwie. Wytłaczany jest z nasion rośliny hodowanej od 13 wieku na południu Europy, a dziko rosnącej w Indyach wschodnich i okolicach równika, gdzie dosięga 12 metrów wysokości. Roślina ta w naszych ogrodach jest dekoracyjną tylko. Pozbawione łupin nasiona wydają do 50% oleju po dwukrotnem zimnem i jednem gorącem tłoczeniu. Wytłoczony olej surowy przegotowuje się z wodą dla oczyszczenia go, a następnie wodę usuwa przez odparowanie. Bezbarwny, czysty olej jest gęsty, około 200 razy gęstszy od wody, ciekły w 15° i zawiera oprócz stearyny, gliceryd kwasu rycynowego $C_{18}H_{32}\begin{cases}OH\\COOH\end{cases}$.

Poddany działaniu kwasu siarkowego i ogrzany z nim daje olej do czerwieni tureckiej używany do barwienia tkanin na czerwono.

b) Oleje schnące.

Wszystkie niemal oleje, pozostając w styczności z tlenem powietrza, wchłaniają go w większej lub mniejszej ilości i działaniem tegoż tlenu utleniają się w różnym stopniu i formie. Niektóre z nich, utleniając się silniej, gęstnieją, przybierają postać elastycznej przejrzystej masy, a nawet twardnieją zupełnie na rodzaj glazury. Nawet oleje nie schnące, jak: oliwa i olej rzepakowy i migdałowy, nie pozostają bez widocznej zmiany pod długotrwałem działaniem tlenu. To też oleje, wchłaniające łatwo i dużo tlenu, a skutkiem tego zmieniające swój fizyczny charakter, zwiemy schnącemi. Warunkiem tego objawu jest jakość składników danego oleju, a mianowicie obecność w nim kwasów lnianego i linolejowego. Do rzędu takich olejów należą lniany, konopny, makowy, słonecznikowy, orzechowy i t. d. Powiększanie sprawności pochłaniania tlenu, utleniania się, czyli tworzenia z kwasami lnianym i linolenowym tak zwanego linoksyn'u, warunkuje się przez ogrzewanie oleju, działanie tlenu powietrza na cienkie warstwy oleju, siłą światła i obecnością ciał w tlen bogatych, przeważnie soli manganu i ołowiu.

Olej lniany. Ważny ten artykuł handlu otrzymujemy z powszechnie znanej, jednoletniej rośliny—lnu (Linum usitatissimum). Hodowla jej uprawianą jest wszędzie, głównie wszakże w Europie wschodniej, Indyach wschodnich i Ameryce północnej. Zdźbło dostarcza włókien na tkaniny, a nasiona olej. Wydajność nasion wynosi od 30--35% oleju. Wytłoczyny zaś są doskonałym karmem dla inwentarza. Dla otrzymania całkowitej ilości oleju, nasiona po zmieleniu poddawane są pierwotnie tłoczeniu na zimno, a następnie na gorąco. Obok palmityny, stearyny i oleiny, zawiera olej lniany mirystynę i około 80% kwasu linolowego (lnianego), linolenowego i izolinolenowego. Oczyszczony za pomocą kwasu siarkowego, soli kuchennej (NaCl), kwaśnej soli ołowianej, wpływu światła w obecności siarczanu żelaza, przedstawia ciecz gęstawą, żółtawego lub ciemno-żółtawego koloru, która pod wpływem tlenu powietrza twardnieje. Olej lniany ma w technice niezmiernie wielkie zastosowanie. Służy bowiem do wyrobu pokostu, farb olejnych, lakierów, kitu, a w ostatnich czasach do wyrobu linoleum. Pod pokostem znaną jest ogólnie ciecz tłusta, względnie gęstawa, charakterystycznego zapachu i brunatnego koloru, która rozprowadzona cienką warstwą na powierzchni jakiegokolwiek przedmiotu zasycha, tworząc względnie lśniącą i twardą powłokę. Dawniej robiono pokost

przez przegotowywanie samego oleju lnianego lub gotowanie go z tlenkiem ołowiawym (glejtą), z tlenkiem ołowiowym (minią), z dwutlenkiem manganu, wodorotlenkiem manganowym. Dziś przyrządzają pokost rozpuszczając w oleju lnianym, w temperaturze 130—150° C, niewielkie stosunkowo ilości mydeł ołowianych lub manganowych, mydeł przygotowanych z tlenowych związków ołowiu lub manganu z kwasem linolowym lub żywicznym. Dla otrzymania średnio szybko schnącego pokostu dostateczne jest użycie 0,05 do 0,10% soli manganowej a około 0,4% soli ołowianej. Pokost rozprowadzony na powierzchni przedmiotu zasycha w ciągu 12—24 godzin, gdy olej lniany wymaga dla zaschnięcia w jednakowych z pokostem warunkach dni paru. Farby olejne przygotowują się przez roztarcie i wymieszanie farb ziemnych z pokostem. W malarstwie artystycznem do rozrabiania i przygotowania farb olejnych używany jest pokost przyrządzony z oleju makowego i wosku.

Do farb drukarskich używany jest pokost przyrządzany przez dłuższe gotowanie czystego oleju lnianego bez dodatków, aż do utraty $^1/_6$ użytej ilości, przez co znacznie gęstnieje. Na rozpuszczalności żywic w oleju lnianym oparta jest fabrykacya lakierów tłustych. Przygotowują się one na pokostach lub olejach lnianych przez rozpuszczenie w nich różnych żywic (kopalu, bursztynu i t. d.) z dodaniem następnie terpentyny. Lakiery takie są najtrwalsze, dają najpiękniejszą i najtwardszą lśniącą powłokę—glazurę i dlatego posiadają wartość największą. Kit do różnych celów również przygotowywany jest z pokostu i kredy lub innych sproszkowanych substancyi. Znane od niedawna linoleum przygotowuje się z utlenionego na powietrzu oleju lnianego lub z produktu o charakterze kauczuku, przygotowanego przez traktowanie oleju lnianego kwasem azotowym i mielonego korka. Zrobioną z tych ciał masą nasyca się tkaniny.

Olej konopny. Olej ten otrzymujemy przez wytłaczanie nasion Cannabis sativa u nas hodowanej. Nasiona tej rośliny zawierają około 33% oleju tłustego. Składa się on przeważnie z linoleiny, zawiera wszakże glicerydy kwasów: palmitynowego, stearynowego, linoleowego i izolinolenowego. Świeżo wytłoczony posiada zabarwienie zielonawo żółte, z czasem przechodzące w odcień brunatno żółty. Smak ma łagodny, zapach właściwy i zasycha łatwo. Zastosowanie znajduje w wyrobie mydła i gorszych gatunków pokostu.

Olej makowy. Ojczyzną maku (Papaver somniferum) jest Azya Srodkowa i Mniejsza. Roślina to znana ze swych własności leczniczych, daje bowiem opium, w nasionach swoich maleńkich zawiera dużą ilość—od 50—60% oleju tłustego i dla tego ostatniego hodowaną jest wszędzie. Wytłaczanie odbywa się na zimno i na gorąco. Olej z zimnego tłoczenia jest prawie bezbarwny lub słabo złotawo-żółtego odcienia i lepszy, z gorącego zaś gorszy, czerwonawy. Składnikiem jego jest przeważnie linoleina, zawiera wszakże niewielkie ilości oleiny, stearyny i glicerydów kwasu linolenowego. Służy jako artykuł spożywczy, do fałszowania oliwy, do oświetlenia, do fabrykacyi pokostu i mydła, a nadto w malarstwie artystycznem do farb olejnych.

Olej słonecznikowy. Olej słonecznikowy otrzymujemy przez wytłaczanie nasion rośliny Helianthus annuus, przywiezionej z Meksyku i Peruwii do Europy w 16-ym wieku, a hodowanej dziś przeważnie na Węgrzech i w środkowych guberniach Rosyi. Nasiona słonecznika zawierają

około 34% oleju tłustego, rzadszego jak makowy i składającego się z linoleiny, oleiny i palmityny. Olej ten jest bardzo chętnie używany w Rosyi, jako artykuł spożywczy, dalej do fabrykacyi pokostu i do palenia. Do wyrobu mydła mniej się nadaje, ponieważ zmydla się trudno i daje mydło miękkie.

Olej orzechowy. Olej ten otrzymywany jest z owoców drzewa Iuglans regia przez wytłaczanie, po usunięciu łupiny. Wydajność owoców wynosi 40—50% oleju, składającego się z linoleiny, oleiny, wyristyny, lauryny i glicerydów obu kwasów linolenowych. Służyć może do wyrobu pokostu.

Olej drzewny. Olej ten otrzymywany jest w Chinach i Japonii z nasion rosnących tam drzew Aleurites cortata i Elaeococca vernicia, zwanych drzewami pokostowemi. Zawartość oleju w nasionach dosięga 58%, a składnikami są glicerydy kwasów linolowego i eläomargarynowego. Dzięki charakterowi, zbliżonemu do własności pokostu, używany jest w Chinach i Japonii do pociągania części drzewnych na statkach, w celu zabezpieczenia ich przed gniciem i nasycania tkanin, dla uczynienia ich nieprzemakalnemi. W ostatnich czasach przychodzi do Europy w wielkich ilościach.

c) Oleje zwierzęce (olej z rogu i kości, tran).

Olej z rogu i kości otrzymuje się przez wygotowywanie starannie oczyszczonych rogowych organów wołu, owcy, konia. W tej manipulacyi wygotowany olej zbiera się na powierzchni. Składa się on z oleiny, niewielkiej ilości stearyny, utlenia się trudno i dla tego nadaje się wybornie do oliwienia precyzyjnych mechanizmów, np. zegarków i przyrządów fizycznych.

Trany. Tłuszcz ten znajdujemy u ryb i zwierząt ssących, żyjących w wodzie w strefach podbiegunowych. Rozróżniamy parę gatunków tranu, zależnie od zwierzęcia lub ryby, czy nawet organu danego stworzenia, z którego jest otrzymywany. Mamy więc tran wielorybi, z różnego gatunku fok, ryb i nawet wątroby dorsza. Wytapianie tranu odbywało się w dawniejszych czasach w sposób bardzo pierwotny i niewłaściwy. Dziś, szczególnie w Norwegii, wytapianie tranu ujęto w dobry fabryczny system. Trany zawierają oprócz palmityny i oleiny glicerydy linolowe, erukowe; wyjątek stanowi tu tran z dorsza. Tłuszcz ten znajduje zastosowanie w mydlarstwie, w preparowaniu i konserwowaniu skór, do oświetlenia i specyalnie czysty w medycynie.

Tran z fok i morsów. Żyjące gromadnie w okolicach podbiegunowych foki i morsy tępione są nielitościwie dla swego tłuszczu. Około $1^1/_2$ miliona tych stworzeń pada rocznie ofiarą chciwości ludzkiej. Po zdjęciu skóry, znajdujące się pod nią sadło nakładają do 8—10 m. wysokich, a 8 m długich skrzyń ustawionych na korytach 1 m wysokich. Do nich to ścieka tłuszcz, tłoczony własnym ciężarem. Początkowo spływa około 10% bezbarwnego tranu, następnie 60—70% coraz ciemniejszego, skutkiem rozkładania się tkanek. Operacya cała trwa 2—3 miesięcy. Pozostałe resztki wygotowuje się na wodzie. Oczywiście, że metodą tę za dobrą uważać trudno.

Tran wielorybi i tran z delfinów. Foki i wieloryby od XIV-go już wieku prześladowane są stale dla tłuszczu swego. Połów na nie w morzach podbiegunowych odbywał się długo w bardzo trudnych, pierwotnych warunkach, połączonych nieraz z poważnem dla poławiaczy niebezpieczeństwem. I na tem wszakże polu zaprowadziła cywilizacya udoskonalenia; zabijanie odbywa się obecnie za pomocą pocisków, wybuchających w ciele ranionego niemi zwierzęcia, harpunów pękających. Najobfitsze połowy miały miejsce w okresie między 1672 a 1722 r. W tym czasie sami Holendrzy wytępili do 40,000 sztuk wielorybów. Później zajmowali się połowem przeważnie Anglicy i Amerykanie. Okres połowu w morzach podbiegunowych, północnych trwa od marca do września, w południowych od września do marca. Sadło z zabitego zwierzęcia, wydobyte wielkiemi połciami, przerabia się na wolnym ogniu lub na parze w wielkich kotłach, zaraz na pokładzie poławiającego statku. Największej ilości tranu i olbrotu dostarcza gatunek wieloryba pottwal czyli narwal; wyrosły bowiem do 24 metrów długości, daje 70—90 ton tranu (1 tona=1000 kg) i 50 centnarów (2500 kg) olbrotu. Jeden z największych wielorybów, Balaena mysticetus, dorastający 34 metrów długości, daje tylko do 20 ton tranu. W taki sam sposób dobywa się tran z delfinów. Rozróżniamy tran z Delphinus phocaea (świń morskich) i właściwy z delfinów z Delphinus globiceps i innych gatunków.

Tran z wątroby dorsza (wątłusza). Połowem dorszów, z wątroby których otrzymujemy ten gatunek tranu zajmują się w Norwegii, Szwecyi i na Neufundlandzie. W samej Norwegii zajmuje się tą pracą około 100.000 osób; ilość złowionych ryb dosięga rocznie 60 milionów, a 300 zakładów fabrycznych zajmuje się wydobywaniem tranu z wątrób dorszowych. Praca ta odbywała się poprzednio metodą bardzo prostą. Oczyszczone wątroby nakładano do beczek, zaopatrzonych w pewnych odstępach kranami i wystawiano na działanie słońca. Ciepło naturalne promieni słonecznych powodowało gnicie samego organu i uwalniało tłuszcz, który wypuszczano odpowiednimi kranami. Pierwsza też jego partya była najświeższą, najlepszą i najjaśniejszą. Dalsze działanie słońca, a co za tem idzie i dalszy proces rozkładu dawał partye tranu gorszego, ciemniejszego o bardzo niemiłej woni. Od lat jednak 50-ciu zaprowadzono większą czystość i racyonalniejszy sposób. Tran z wątrób wytapiają za pomocą pary, a otrzymany produkt nosi nazwę tranu parowego.

Trany rybie (z różnych gatunków ryb). Ten gatunek tranu otrzymują z odpadków od śledzi, sardynek, sardeli, jesiotrów, niezdatnych do zasolenia. Sposób wydzielania tłuszczu polega na gotowaniu tych odpadków w wodzie z dodaniem kwasu.

Tłuszcz „Dégras" czyli garbarski. Tłuszcz ten, pierwotnie pochodzący z ryb (zatem jest to pewien gatunek tranu) przygotowywano w dawnych garbarniach, w których skóry garbowano za pomocą tłuszczu, w celu uczynienia ich zdatnemi do użycia na mokro.

Skóry jelenie, kozie, owcze, rzadziej cielęce i wołowe nasycano tranem i poddawano pewnej fermentacyi. Po określonym czasie odciskano z nich tłuszcz, który nazwano „dégras". Resztkę pozostałą w skórach tłuszczu wygotowywano za pomocą potażu, a otrzymane tą drogą mydło rozwiązywano kwasem siarkowym. Zebrane kwasy tłuszczowe stanowiły

drugi, gorszy gatunek dégrasu. Obecnie preparat ten przygotowują wprost z tranu przez utlenienie go powietrzem w 120° (podług metody Schill'a i Seilacher'a) i następne emulgowanie go wodą. Kwasy tłuszczowe tranu w obu wypadkach przechodzą w związki o wyższej zawartości tlenu, które następnie przez wydzielenie wody zamieniają się na bezwodniki czyli laktony. Produkty takie, zmieszane z łojem, lanoliną etc., nadają się znakomicie jako smar do skór.

d) Tłuszcze stałe.

1. *Roślinne.*

Tłuszcz czyli masło kakaowe. Tłuszcz ten otrzymujemy z nasion drzewa kakaowego Theobroma Cacao, rosnącego w pasie między 30° północnej a 20° południowej szerokości. Hodowane jest ono przeważnie na Ekwadorze, na Trinidadzie i w Wenezueli. Daje w roku zbiór dwukrotny; główny w marcu i kwietniu i następny w październiku. Nasiona brunatno-czerwone zawierają od 45 do 55% tłuszczu, dalej krochmal, barwniki i teobrominę $C_7H_8N_4O_2$ t. j. dwumetylodwuoksypurynę. Dla wydobycia z nich tłuszczu poddają je paleniu odpowiedniemu, mieleniu, a następnie ogrzane od 70—80° tłoczeniu. Za pomocą tej operacyi otrzymuje się od 30—35% tłuszczu. Reszta wymytą zostaje eterem lub benzyną. Uwolnione zupełnie od tłuszczu kakao nazywa się odtłuszczonem. Służy ono do przygotowania czekolady. Tłuszcz, czyli masło kakaowe topi się w 27—34°, krzepnie w 20°; i składa się przeważnie ze stearyny, palmityny i oleiny. Zmydla się łatwo. Zużytkowanie znajduje wielorakie, jako artykuł spożywczy, w medycynie, w fabrykacyi kosmetyków i mydeł toaletowych.

Wosk japoński. Artykuł ten otrzymuje się z owoców różnych gatunków Rhus, np. Rhus succedanea. Wydobywanie dokonywa się przez wytłaczanie, wygotowywanie i wymywanie. Składa się przeważnie z palmityny, wolnego kwasu palmitynowego (od 9—13%) i glicerydu kwasu japońskiego; topi się w 53—54° i służy do fabrykacyi świec i fałszowania wosku pszczelego. Od wosku właściwego różni się tem, że podczas zmydlania daje glicerynę. Pochodzi z Japonii.

Masło czyli tłuszcz z gałek muszkatołowych. Nasiona muszkatołowca, rosnącego przeważnie na wyspach archipelagu Molukkskiego, Myristica officinalis i fragrans, dają ten gatunek tłuszczu. Nasienie, używane jako korzenna i aromatyczna przyprawa do potraw, zawiera 20—23° tłuszczu, punkt topliwości, którego leży w 51°, a który składa się pół na pół z tłuszczu ciekłego i stałego. Stałą częścią jest mirystyna. Zastosowanie znajduje on przeważnie w medycynie.

Tłuszcz laurowy czyli wawrzynowy. Olej wawrzynowy otrzymujemy przez tłoczenie lub gotowanie z wodą jagód drzewa laurowego, Laurus nobilis, rosnącego w Grecyi, Włoszech, Hiszpanii i Francyi południowej i tworzącego tam gaje laurowe. Tłuszcz ziarnisty, zabarwiony chlorofilem posiada smak gorzkawy i właściwy aromatyczny zapach Składa się przeważnie z trójlauryny, mirystyny i olejku eterycznego. Używany jest przeważnie w medycynie.

Olej palmowy. Olej, a właściwie tłuszcz palmowy i opisany niżej olej z nasion palmowych pochodzą z jednego gatunku drzewa palmowego, palmy oleistej Elaeis guineusis i jej odmian. Ten gatunek palmy rośnie w krajach podzwrotnikowych, głównie zaś w zatoce Gwinejskiej położonych. Ze śródowocni olej zostaje wytłoczony lub wygotowany. W stanie surowym, przez tubylców otrzymanym, nie idzie do handlu, lecz oczyszczany zostaje przez gotowanie przez nabywców z pierwszej ręki. Do Europy przychodzi już oczyszczony i przedstawia tłuszcz stały, miękki, o zabarwieniu ciemno-żółtem lub żółto-czerwonem, zapachu fijołkowego korzenia i smaku słodkawym. Utlenia się łatwo i nabiera jaśniejszej barwy. Świeży topi się w 27—30°, a krzepnie w 21°, stary zaś w 42,5°. W oleju świeżym znajdujemy już 30% wolnych kwasów tłuszczowych, w starym ilość ich dochodzi do 80%. Olej palmowy zmydla się łatwo i daje dobre mydła o żółtem zabarwieniu. Zabarwienie to wszakże niknie pod wpływem światła, powietrza, ciepła i innych czynników utleniających. Dla odbarwiania oleju posiadamy kilka sposobów; ogrzanie silne oleju od 200—240°; przepuszczanie oleju ogrzanego do 100° przez gęste sito z dużej wysokości, 5—10 metrów; utlenianie za pomocą dwuchromianów i kwasu chlorowodorowego i t. d. Głównymi składnikami oleju palmowego są: palmityna, oleina i wolny kwas palmitynowy, dalej znajdują się w nim niewielkie ilości kwasu linolowego, stearynowego i heptadecylowego. Olej palmowy jest ważnym artykułem w fabrykacyi mydła i świec.

Olej z nasion palmowych. Z tego samego drzewa z nasion zawartych w owocu otrzymuje się ten gatunek oleju. Wydobywanie z nich oleju odbywa się w Europie, gdzie ziarna dostarczane zostają. Jedne olejarnie używają metody tłoczenia, inne wymywania za pomocą benzyny lub siarczku węgla. Tłoczeniu poddawać należy ziarno grubo przetłuczone. Otrzymany olej oczyszczają odstaniem i następną dekantacyą. Świeży olej topi się w 25—26°, stary w 27—28° i zawiera glicerydu kwasów kapronowego, kaprylowego, kaprynowego, laurowego, mirystynowego, palmitynowego, stearynowego i olejowego w stosunku nie zawsze ilościowo jednakowym.

Olej czyli masło kokosowe. Olej czyli masło kokosowe otrzymujemy z jądra oleistego owoców (drzewa) palmy kokosowej (Cocos nucifera), rosnącej dziko w krajach podzwrotnikowych, a hodowanej obecnie przeważnie na Ceylonie i w Indyach wschodnich. Gatunek tej palmy należy do najpożyteczniejszych. Pień wyrastającego od 20—30 metrów drzewa, jest znakomitym materyałem budowlanym, wszystkie zaś inne części drzewa, włókno, skorupa owocu, mleko, tłuszcz i wino wreszcie, równie dobry dają pożytek. Palma zaczyna owocować od 8-go roku i owocuje do 100 lat; najobficiej wszakże w okresie 20—40 roku. Zbiór owoców odbywa się 4—5 razy w roku. Pod korą drzewa znajduje się włókno, używane do wyrobu mat i dywaników; skorupę owoców zużytkowują do wyrobów tokarskich. Jądro, zwane kopra, długości 10—12 cm, zawiera w sobie pożywne mleko. Dla otrzymania tłuszczu owoce palmy kokosowej mielą i wytłaczają. Ciecz mleczną przegotowuje się z wodą, wobec czego tłuszcz spływa i zostaje z powierzchni zebrany, przostałością karmią inwentarz. W ostatnich czasach oleju do Europy nie dowożą, lecz jądra same i tu dopiero odbywa się otrzymywanie oleju w wielkich olejarniach, gdzie jednocześnie artykuł ten zostaje oczyszczany. Olej świeży rozpuszcza się, topi się w 22°, starszy w 24,5° i zawiera glicerydy kwasów kapronowego,

kaprynowego, kaprylowego, olejowego, przeważnie zaś laurowego i mirystynowego. Zmydla się bardzo łatwo, na zimno nawet, ze stężonym ługiem, roztworem żrącego sodu, dając twarde mydło klejowe. W mydlarstwie też znajduje olej kokosowy olbrzymie zastosowanie. Uwolniony za pomocą alkoholu od wolnych kwasów tłuszczowych, używany jest jako artykuł spożywczy, masło jadalne roślinne, znane w Niemczech pod nazwą „manheimskiego masła kokosowego“.

2. *Tłuszcze zwierzęce.*

Tłuszcz świński, szmalec. Zwierzę, z którego tłuszcz ten otrzymujemy należy do rodziny gruboskórnych, a jest nim Sus scrofa domesticus. Zależnie od organów lub miejsca, na których tłuszcz się formuje, rozróżniamy jego gatunki. Tak, pod skórą uformowany tłuszcz—słonina jest łatwiej topliwym od uformowanego na wewnątrz zwierzęcia, nerkach, żebrach, kiszkach i t. d. Również nie bez wpływu na składniki samego tłuszczu, zatem na punkt topliwości jego, jest pora roku, rodzaj paszy i stan zdrowia zwierzęcia. Stosunkowo najwięcej np. stearyny zawiera on w porze zimowej. Chore zaś lub specyalnie karmione okazy dają tłuszcz bogatszy w oleinę. Wytapianie tłuszczu odbywa się zazwyczaj w kotłach miedzianych bielonych na wolnym ogniu lub lepiej na parze, w które wkłada się wymyte i pokrajane poprzednio połcie. Wodę należy odparować starannie, sklarowany tłuszcz przecedzić, a skwary wycisnąć w prasie dla wydobycia resztek tłuszczu. W Ameryce, gdzie wszystkie przedsiębiorstwa prowadzone są na wielką skalę i gdzie hodowla świń prowadzona jest w wielkich rozmiarach, szczególnie w Stanach Missuri, Ohio i Cincinatti, urządzone są wielkie topielnie parowe, w których tłuszcz świński wytapiany jest w temperaturze 110—115°. Odpadki przerabiane są na żelazo- i żelazicyanki. Przetopiony i ostudzony tłuszcz jest biały, ziarnisty lub mazisty, smaku słodkawego tłustego. Topi się w 32—33°, krzepnie w 26°, a składa się z 62% oleiny, około 38% palmityny z stearyną i niewielkiej ilości 0,23% niezmydlających się ciał. Przez wyprasowanie oddzielić można części jadalne, do palenia, do smarowania i stearynę solarową do fabrykacyi świec.

Tłuszcz świński bywa fałszowany olejem z nasion bawełny i wodą, której jest w stanie zatrzymać znaczną ilość. Przetopiony i tłusty służy jako pożywienie, do wyrobu pomad, maści i t. d. Tłuszcz z zwierząt, żyjących w stanie dzikim (dzik) miększym jest od tłuszczu świń domowych i zawiera oprócz zwykłych składowych części — tłuszcz schnący. Tłuszcz i szmalec gęsi jest bardzo zbliżony do wieprzowego.

Tłuszcz koński. Na równi z innemi zwierzętami, koń dostarcza sporo tłuszczu wytapianego za pomocą pary. Przetopiony jest biały, bezwonny. Topi się w 32° i składa się z 70% oleiny i 30% palmityny z stearyną. Służy do smarowania skór, nasycania wełny, do fabrykacyi mydła i jakoby z weterynaryi. Ogólnie jednak mało bardzo tego artykułu znajduje się w handlu.

Masło krowie. Otrzymuje się ono z tłuszczu zawartego w mleku krowiem. Świeże, normalne mleko zawiera wodę, cukier mleczny, sernik, sole kwasu fosforowego, chlorek sodu i tłuszcz mleczny—śmietankę. Ostatnia ustaje się na powierzchni podczas dłuższego stania mleka lub oddziela

się za pomocą centryfugi (wirówki). Uwolnione od śmietanki mleko zwie się zbieranem. Ze śmietanki słodkiej lub też ze śmietany, zebranej z mleka zsiadłego otrzymuje się masło i maślankę. Sery robią się również z mleka zsiadłego, tłuste—z normalnego, chude—ze zbieranego.

Serwatką zwie się ciecz, otrzymana z mleka po oddzieleniu sernika i tłuszczu.

Zestawienie zawartych w mleku składników wykazuje następująca tabela:

Mleko zawiera	Wody	Tłuszczu	Cukru mleczn.	Sernika	Soli
Mleko normalne	87,47	3,56	4,82	3,45	0,70
„ odtłuszczone czyli zbierane	90,43	0,87	4,75	3,26	0,70
Śmietanka	68,82	22,66	4,23	3,75	0,53
Maślanka	90,12	1,09	4,04	4,03	0,72
Serwatka	93,38	0,32	4,79	1,86	0,65
Masło	13,59	84,39	0,50	0,74	0,12

Jełczenie, czyli utlenienie się masła warunkuje się obecnością w niem wody i sernika, który ulega rozkładowi. Dlatego też masło winno być starannie przemyte wodą a następnie sama woda usunięta przez przerobienie czyli mieszanie. Chcąc zabezpieczyć masło na czas dłuższy od jełczenia, solą je, do czego jedni używają chlorku sodu, inni oprócz niego jeszcze saletrę i cukier. Drugim sposobem konserwowania jest przetopienie masła i sklarowanie go następne. Menipulacyą tą jednak masło pozbawione zostaje przyjemnego smaku i właściwego zapachu. Składowemi częściami masła są: 6—8% glicerydów kwasów: octowego, masłowego, kaprynowego, kapronowego i kaprylowego, nadających właściwy masłu zapach, dalej 56—66% glicerydów kwasów laurynowego, mirystynowego, palmitynowego, stearynowego i arachinowego i nakoniec 28—36% oleiny, lecytyny, cholesteryny i fytosteryny. Nadto zawiera masło pewien barwnik, ujawniający się wyraźniej w maśle wiosennem, co naturalnie zależne jest od świeżej paszy łąkowej, jaką zwierzę jest karmione. Świeże masło topi się w 31°, krzepnie w 20°, starsze topi się w 32,5°, a krzepnie w 24°.

Masło sztuczne, margaryna, Długo nie udawało się stworzyć sztucznie preparatu zbliżonego do masła, choćby z cech zewnętrznych podobnego smakiem i zapachem. Dopiero w roku 1869 dokonał tego niejaki Mège-Mouriès, na zlecenie rządu francuskiego. Dziś sporo tego sztucznego produktu znajduje się w handlu w krajach, gdzie cena naturalnego masła krowiego jest bardzo wysoka. Sposób fabrykacyi polega na tem, że czysto wymyty, drobno skrajany łój wołowy, zostaje zmielony a masa przetopiona za pomocą pary, t. j. na parze, a nie na wolnym ogniu. Roztopiony tłuszcz studzi się do temperatury +20 do +25° i w chwili krzepnięcia poddaje prasowaniu, czem oddziela się części skrzepłe w tej temperaturze od części łatwiej topliwych, zostających w stanie ciekłym. Ciekłą oleomargarynę wynoszącą 50—60% całości, używa się wprost jako masło, lub przerabia dalej na lepszy produkt, przez dodanie oliwy, oleju sezamo-

wego lub makowego i 50% mleka; dla nadania koloru używany jest orlean, a dla nadania zapachu eter masłowy i kumaryna.

Łój wołowy. Znany powszechnie tłuszcz wołowy topi się w 43°, a krzepnie w 37°. Otrzymujemy go przez wytapianie w sposób, w jaki dobywamy wszystkie inne tłuszcze zwierzęce. Jeżeli przetopiony i zastygły łój poddamy prasowaniu, wydzielimy z niego tłuszcz ciekły, tak zwany olej łojowy, pozostałość zaś osiągnie wyższy punkt topliwości 45—46°. Ażeby wydostać całkowitą ilość oleiny z łoju, przerabiamy go z benzyną i poddajemy ponownemu prasowaniu. Łój wołowy zawiera: mieszane glicerydy kwasów palmitynowego, stearynowego i oleinowego. Dotychczas wydzielić udało się z niego:

dwustearopalmitynę o punkcie topliwości 62,5°,
dwupalmitostearynę „ „ 55,0°,
dwupalmitooleinę „ „ 48,0°,
stearopalmitoleinę „ „ 42,0°.

Łój wołowy używany jest jako artykuł spożywczy do fabrykacyi mydła, masła sztucznego, świec, wreszcie do najróżnorodniejszych celów technicznych.

Łój barani i kozi ma skład do wołowego bardzo zbliżony i różni się od ostatniego wyższym punktem topliwości, zależnym od ilościowego stosunku wzajemnego części składowych.

Tłuszcz kostny. Tłuszcz kostny czyli szpik wygotowuje się z kości za pomocą wody. Po zakrzepnięciu tworzy ciało tłuste, białe lub żółtawe; topi się w 21—22°, zawiera stearynę, palmitynę i oleinę i przechowuje się długo, utleniając się nie łatwo. Dla tych własności swoich stanowi też wartościowy materyał jako smar. W handlu znajdujący się ten artykuł, pochodzi przeważnie ze starych napoły przegniłych już kości, z których otrzymany został wymywaniem za pomocą benzyny. W takich warunkach wydobyty, zawiera duże ilości wolnych kwasów tłuszczowych, jest ciemno-bronzowego koloru, nie daje się odbarwić ani też uczynić bezwonnym. Używa się też przeważnie do fabrykacyi świec.

Kwasy tłuszczowe wolne. Ciało tłuszczów, stanowiące glicerydy kwasów tłuszczowych, poddane działaniu alkaliów, wapna, magnezyi i t. p. kwasów mineralnych, a nawet samej wody w wysokiej temperaturze i ciśnieniu, rozpada się, przyjmując pewne ilości wody, na wolne kwasy tłuszczowe i glicerynę, podług wzoru:

$$C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_3 + 3C_{16}H_{32}O_2 + C_3H_5(OH)_3.$$

Rozkład tłuszczów dokonany działaniem na nie alkaliów, daje mydło, czyli zasadową alkaliczną sól kwasów tłuszczowych i wolną glicerynę. Stąd też i sam proces nosi nazwę zmydlania. Dla otrzymywania wolnych kwasów tłuszczowych, mających olbrzymie zastosowanie w fabrykacyi świec, i tak wielkie zużycie mającej gliceryny istnieje dziś kilka metod.

1) Zastosowanie nadmiaru wapna (14% zamiast 9—10%) w ciśnieniu normalnem (metoda de Milly 1831).

2) Zastosowanie niewielkiej ilości wapna (1—2%) lub magnezyi w ciśnieniu 8—10 atmosfer i temperaturze w 170—180° w autoklawach (metoda Runge 1835 i de Milly 1851).

3) Zmydlanie za pomocą kwasu siarkowego (metoda Achard'a 1877, Fremy 1836 i Gwynne 1840) z następną destylacyą kwasów tłuszczowych, za pomocą przegrzanej pary (metoda Wilsona i Gwynne (1842).

4) Kombinacya metod 1-ej i 3-ej, dziś wielce stosowana.

5) Rozłożenie tłuszczu za pomocą samej wody w podniesionem ciśnieniu i wysokiej temperaturze (metoda Berthelot'a 1854 i Tilgham'a 1854).

Głównym materyałem surowym, z którego czerpiemy wolne kwasy tłuszczowe jest kwas stearynowy a właściwie mieszanina stałych kwasów palmitynowego i stearynowego i ciekłego oleinowego, jest łój, szmalec, tłuszcz kokosowy i olej palmowy.

Jeszcze przed nastąpić mającem zmydleniem oddzielamy przez prasowanie ciekłą oleinę od tłuszczów, o konsystencyi stałej. Nadaje się ona wybornie do fabrykacyi mydła, do palenia i jako smar. Twarde kwasy tłuszczowe idą na świece.

Zmydlanie nadmiarem wapna, podług metody pierwszej, odbywa się w następujący sposób. Gotowanie tłuszczu w ciśnieniu normalnem odbywa się początkowo z wodą samą w kadziach drewnianych, wyłożonych ołowiem, następnie wprowadza się mleko wapienne w częstem mieszaniu. Kiedy proces zmydlania nastąpił, oddzielamy za pomocą filtrowania twarde mydło wapienne od cieczy glicerynę zawierającej, a mydło rozkładamy rozcieńczonym kwasem siarkowym. Uwolnione w ten sposób ze związku kwasy tłuszczowe, przemywamy gorącą wodą i nalewamy w formy, gdzie stearyna krzepnie. Resztki wolnego kwasu oleinowego wydalamy przez prasowanie stearyny otrzymanej.

Do zmydlania za pomocą małej ilości wapna lub magnezyi używane są autoklawy, wysokości około dwu metrów, w których partya, około 2,000 kg łoju, ogrzewaną zostaje za pomocą pary w ciągu 6—7 godzin z 1—2% wapna lub magnezyi, w 170—180° C i w 10-ciu atmosferach ciśnienia. Poddana tej operacyi masa, składa się z wolnych kwasów tłuszczowych, mydła wapiennego i wody z gliceryną. Sól wapienną rozkłada się kwasem siarkowym, a następnie po osadzeniu gipsu, oddziela się za pomocą prasowania trwarde wolne kwasy tłuszczowe od ciekłych.

Podczas zmydlenia kwasem siarkowym otrzymujemy związak gliceryny z kwasem siarkowym, podług wzoru:

$$C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3 + 2H_2O + H_2SO_4 = 3C_{18}H_{36}O_2 + C_3H_5(OH)_2HSO_4$$

i wolne kwasy tłuszczowe. Do tej operacyi użyć należy 4% kwasu siarkowego (teoretycznie 11%) i ogrzewać do 120° w naczyniu otwartem. Wydzielony kwas oleinowy, łącząc się z kwasem siarkowym daje gliceryd siarczany kwasu oksystearynowego:

$$C_{17}H_{34}<\begin{matrix}O\,.\,SO_3H\\CO\,.\,OH\end{matrix}$$

który podczas dalszego ogrzewania zamienia się w kwas siarkowy i kwas oksystearynowy $C_{17}H_{34}(OH)COOH$.

Otrzymane wolne kwasy tłuszczowe odpędza się za pomocą przegrzanej pary w 290—300°, w trakcie czego, kwas oksystearynowy oddając cząsteczkę wody zamienia się na izooleinowy $C_{18}H_{34}O_2(C_{17}H_{33}\,.\,CO\,.\,OH)$. Jak widzimy operacya zmydlania kwasem siarkowym przynosi większe korzyści od zmydlania za pomocą wapna, daje bowiem lepsze wydatki w twardych kwasach tłuszczowych, mianowiaie 55%. W poprzednim spo-

sobie osiągnąć ich można od 44—48%. Niekiedy obie te metody kombinują razem.

Niezależnie od podanych metod, otrzymać można wolne kwasy tłuszczowe przez destylowanie tłuszczów w próżni, i wówczas otrzymuje się takowe w stanie nierozłożonym. W 215° i 15 mm ciśnienia przechodzi kwas palmitynowy; stearynowy i oleinowy w temże ciśnieniu, lecz w temperaturze 232°; zaś w 100 mm przechodzi kwas palmitynowy w temperaturze 271°, podczas gdy inne kwasy potrzebują temperatury 290°. Rozwiązanie tłuszczów za pomocą samej wody osiąga się w 200° i ciśnieniu 15—16 atmosfer. Poprowadziwszy operacyę w odmienny sposób, możemy ogrzany poprzednio tłuszcz do 290—315°, potraktować przegrzaną (315°) parą, która nietylko rozłoży tłuszcz, lecz zabierze ze sobą wolne kwasy i glicerynę do kondensacyi. Kwas oleinowy zostaje następnie oddzielony za pomocą prasowania od kwasów stałych. Stearyna stanowi główny materyał w fabrykacyi świec, podczas gdy oleina używaną jest do wyrobu mydła.

Mydła.

Pod wyrazem mydło rozumimy produkt chemiczny powstały przez działanie zasad mineralnych na tłuszcze natury organicznej. Jest ono mianowicie solą alkaliczną kwasów tłuszczowych. Największe zastosowanie w życiu codziennem i technice znajdują mydła sodowe i potasowe; wapienne zaś, ołowiane, cynkowe i glinowe, do specyalnych, nielicznych celów służące mają małe znaczenie ogólne.

Historya powiada nam, że mydło znane już było przez starożytnych. Pliniusz i Galenus podają, że starożytni Gallowie i Germanowie mieli być jakoby wynalazcami tego produktu. Przeczy wszakże temu Ed. Moriele („Les corps gras industrie“ 12, str. 261), utrzymując, że narody te mogły były znaleść zastosowanie samego artykułu, rzeczywistymi jednak wynalazcami mieli być jakoby Fenicyanie, naród na owe czasy oświecony i przedsiębiorczy, który sztukę wyrobu mydła miał przywieźć do Galii, osiadłszy w niej przy ujściu Rodanu jeszcze na 600 lat przed Chrystusem. Za czas, pierwszych wieków ery chrześcijańskiej, posiadamy skąpe tylko o fabrykacyi mydła wiadomości. Od IX-go stulecia dopiero datuje się szerszy rozwój przemysłu mydlarskiego w Marsylii, później w Wenecyi, Genui i Savonie, a następnie w Anglii. U nas w Polsce przemysł ten rozwinął się dopiero w końcu XVII-go stulecia, t. j. z chwilą, kiedy sankcyą króla Jana III-go 22 stycznia 1682 r. w Jaworowie, ustanowiony został w Warszawie cech mydlarski i świecarski. W ciągu wieków średnich i później jeszcze, aż do początków XIX stulecia sposób fabrykacyi mydła był bardzo prymitywny i wszędzie niemal jednakowy. Tłuszczów używano przeważnie zwierzęcych i niektórych roślinnych, zależnie od bogactw fauny i flory danej miejscowości. Zmydlania dokonywano jedynie za pomocą potażu. Z chwilą jednak udoskonalenia wynalazku Leblanca t. j. około 1830 r., a następnie rozpoczętej w roku 1853 w Anglii racyonalnej i taniej fabrykacyi sodu żrącego nastąpił ważny przewrót w wyrobie mydła, zwłaszcza, że opublikowana w r. 1823 znakomita praca Chevreul'a: „Poszukiwania nad ciałami tłuszczowemi natury zwierzęcej“, wyjaśniła istotę

zachodzącego podczas zmydlania tłuszczów procesu. Dużą również rolę w rozwoju przemysłu mydlarskiego odegrało wprowadzenie olejów palmowego i kokosowego.

Następująca tablica porównawcza rozwoju przemysłu mydlarskiego, wykazuje stopniowo zwiększające się zapotrzebowanie tego produktu w Anglii:

rok 1791	21.800	ton mydła
„ 1821	44.500	„ „
„ 1851	98.600	„ „
„ 1881	175.800	„ „

W ciągu jednak tych lat 90-ciu cena artykułu spadła do $^1/_5$ części.

Podział mydeł. Mydła dzielimy podług ich 4-ch najważniejszych cech charakterystycznych.

Rozróżniamy więc:

1) W zależności od rodzaju soli *a*) w wodzie rozpuszczalne, mydła sodowe twarde i potasowe miękkie; *b*) w wodzie nierozpuszczalne, mydła wapienne, ołowiane (plastry), glinowe, cynkowe i t. d.

2) W zależności od użytych tłuszczów i żywic: łojowe, olejowe, tranowe, kokosowe, żywiczne, mieszane i t. d.

3) W zależności od metody przygotowania: mydła ziarniste czyli wysalane, t. j. ubogie w wodę mydła sodowe, zawierające wody do 60%, klejowe, z całą zawartością spodniego ługu i gliceryny; dopełniane z dodatkiem mąki, krochmalu, szkła wodnego i innych surrogatów; marmurowane, z żyłkami nierozpuszczalnych ciał barwiących i potasowe, które są zawsze mydłami klejowemi.

4) W zależności od specyalnych własności fizycznych: przejrzyste i nieprzejrzyste glicerynowe; pływające, t. j. lekkie kąpielowe; toaletowe t. j. perfumowane, i nakoniec lecznicze, np. dziegciowe, siarkowe i t. p. posiadające pewne własności terapeutyczne.

Uwaga. Za właściwszy uważam podział mydeł w zależności od metody ich przygotowania na trzy typowe grupy, a mianowicie: grupa I, mydła wysalane, czyli ziarnowe; grupa II mydła niewysalane czyli klejowe, i grupa III mydła przygotowywane na drodze zimnej.

Postaram się pogląd mój umotywować. Przypuszczenie jakoby mydła ziarnowe mogły zatrzymywać tylko do 20% wody, a szlifowane do 60% uważam za błędne, bowiem w obu gatunkach ilość wody własnowolnie regulować możemy. Nadto, w oba gatunki, boć metoda przygotowania ich nie różni się zasadniczo, wprowadzać możemy ciała obce tak zwane dopełnienia, żadnego związku z zachodzącym procesem chemicznym nie mające. Wobec tego, że procedura w obu gatunkach polega na wysalaniu, a co za tem idzie wydaleniu utworzonej gliceryny i nadmiaru użytego ługu, ziarnowe i szlifowane mydło do tej samej grupy jako typu zaliczyć należy.

Uważam również za błędne mniemanie autorów, jakoby podczas fabrykacyi mydła klejowego miał w niem pozostawać nadmiar wolnej, niezwiązanej zasady. W dzisiejszym bowiem stanie wiedzy, z całą niemal ścisłością wyliczyć można ilość potrzebnej zasady dla zmydlenia danej porcyi tłuszczu. Niedokładności wszędzie przytrafić się mogą. I w mydle ziarnistem, w razie niedokładnego prowadzenia operacyi, znaleźć również możemy wolną zasadę. Mniemanie to mogło rzeczywiście mieć racyę kiedyś, gdy fabrykowano mydło z materyałów nie dość czystych lub

zgoła surowych i z ługu nieokreślonej koncentracyi i czystości. Że tak było, mamy dowody w historyi rozwoju mydlarstwa. Ługi przygotowywano z popiołów roślinnych, a wymyte z nich sole węglanów potasowych zamieniano na potas żrący, traktując je mlekiem wapiennem. Mydło z pomocą ługu potasowego otrzymane, jako miękkie, wysalano z konieczności, aby przeistoczyć je na twarde sodowe, bo innego sposobu przed wprowadzeniem sody Leblanc'a nie miano. Przez wysalanie osiągano zatem dwa cele główne. Zamianę miękkiego potasowego mydła na sodowe twarde, i usuwanie nadmiaru ługu i różnych ciał obcych—nieczystości. Ponieważ przy tej okazyi wydałaną zostawała gliceryna, praktycy i teoretycy przyszli do przekonania poniekąd usprawiedliwionego, że na tej jedynie drodze otrzymać można produkt dobry. Jakkolwiek więc, utworzona podczas zmydlania tłuszczów gliceryna, w metodzie niewysalania, zostaje w mydle zawieszoną mechanicznie mowy być nie może o nieodzownem w niem pozostaniu wolnych nienasyconych alkaliów, wobec możności ścisłego wyliczenia ostatnich. Z punktu widzenia chemicznego, obecność gliceryny w mydle uważać należy jako zanieczyszczenie, z technicznego wszakże, a szczególnie z hygienicznego, parę % jej nie przynosi szkody ani produktowi, ani spożywcy. Mydeł dopełnianych również nie ma zasady podciągać pod osobny gatunek. Fałszowanie wogóle zastosować się daje do każdego typu. Każde z mydeł fałszować można, bądź typu ziarnistego, bądź klejowego, bądź innych.

To samo rzec można o mydłach marmurowanych.

Ogólny sposób fabrykacyi mydła. Wiele tłuszczów, zawierających zwłaszcza wolne kwasy tłuszczowe, zmydla się bardzo łatwo mocnymi ługami t. j. stężonymi roztworami wodzianu sodu lub potasu, tworząc już nawet na zimno połączenie w postaci mydeł klejowych. Trudniej rozpadające się glicerydy zmydlają się też nie tak łatwo. Podczas operacyi zmydlania niektórzy praktycy posługują się ługiem słabym (8—10° Bé) ponieważ mydło w mocnych ługach jest trudno rozpuszczalne. Teoretycznie dla zmydlenia wymagają:

100 cz.	kwasu oleinowego	wymaga	14,19	$NaOH$	lub	19.85	KOH
„ „	oleiny	„	13,57	„	„	19,00	„
„ „	kwasu palmitynowego	„	15,62	„	„	21,87	„
„ „	palmityny	„	14,88	„	„	20,84	„
„ „	kwasu stearynowego	„	14,08	„	„	19,81	„
„ „	stearyny	„	13,48	„	„	18,87	„

Jakkolwiek teoretyczne wyliczenie jest zupełnie ścisłe, w praktyce wszakże biorą pewien niewielki nadmiar zasady.

Grupa I. Fabrykacya mydła ziarnistego (wysalanego) Rozpuszczamy za pomocą ogrzewania tłuszcz, przeważnie łój lub łój z niewielką domieszką tłuszczów roślinnych, traktujemy w kotle stożkowatym, zwróconym podstawą ku górze, słabym ługiem (8—10° Bé), wprowadzanym stopniowo małemi partyami, w ogólnej sumie wszakże w nadmiarze w stosunku do użytej ilości tłuszczu. Utworzoną emulsyę w miernem ogrzewaniu i mieszaniu traktujemy w dalszym ciągu ługiem mocniejszym (12—15° Bé) i gotujemy do utworzenia kleju, t. j. gęstej cieczy przejrzystej, podobnej do miodu-patoki, która wyjęta z kotła łopatką ciągnie się tworząc nici. Następnie przystępujemy do wysolenia. Mydło i niezmydlony tłuszcz wypływają na powierzchnię, na spodzie, pod niemi, groma-

dzi się wydzielona gliceryna, nadmiar ługu i sól rozpuszczona. Mieszaninę tych cieczy wydalamy z kotła bądź przez wypompowanie, bądź przez odpuszczenie zależnie od urządzenia kotła, a mydło i niezmydlony tłuszcz poddajemy ponownemu ogrzaniu i gotowaniu z ługiem (od 10—15° Bé) do zupełnego połączenia. Ukończenie procesu poznać możemy po tem, że masa staje się jednolitą w miarę gęstą, wre równo, a para wodna, z resztek alkalicznych, znajdujących się na dnie kotła cieczy, wydobywając się na powierzchnię tworzy bąble, które pękają na kształt kwiatu róży. Wówczas wstrzymujemy ogrzewanie i wylewamy mydło w żelazne lub drewniane skrzynie, w których zastyga i twardnieje. Operacyę wysalania powtarzają niekiedy kilkakrotnie, jeżeli chodzi o otrzymanie możliwie czystego związku. Z biegiem czasu w sposobie prowadzenia operacyi i uzupełniających dodatkach wprowadzono do grupy tej pewne modyfikacye; powstałe stąd odmienne nieco procedury i gatunki produktu, zależne z drugiej strony od rodzaju użytych tłuszczów, np. mydło marsylskie, przygotowywane z oliwy lub olejów różnych, nie różniące się jednak zasadniczo, do tejże grupy zaliczyć należy. Podług tej metody fabrykować można mydła z różnorodnych tłuszczów. Jak wspomnieliśmy mydło marsylskie fabrykuje się z oliwy, oleju bawełnianego, sezamowego, rzepakowego, a głównie z orzechowego. Mydło z oleju palmowego i oleju z nasion palmowych fabrykowane jest przeważnie w Anglii. Mydło z kwasu oleinowego zmydlanego za pomocą sody (węglanu) lub wodzianu sodu ma w technice zastosowanie; w domowem zaś użyciu, jak u nas w kraju, największe zastosowanie ma mydło, fabrykowane z łoju i oleju palmowego, lub oleju z ziarn palmowych i żywicy. O surogatach t. j. zafałszowaniach nie mówimy.

Grupa II. Mydła klejowe niewysalane. Ogrzane do temperatury około 95° C tłuszcze traktujemy względnie mocnym, od 35 do 38° Bé, roztworem żrącego sodu, nie wprowadzając jednakże nadmiaru ostatniego. Oczywiście, że wobec zastosowania tej metody, nieodzownem jest ścisłe wyliczenie potrzebnej zasady dla utworzenia związku obojętnego i możliwie największa czystość ciał wchodzących w związek. I tu, jak w poprzedniej metodzie, tworzy się najpierw emulsya, która następnie zaczyna się warzyć, t. j. tworzyć krupki, z początku drobne, później coraz większe, oddzielające się, aż następuje powolne zaklejenie, t. j. spojenie się cząsteczek. Temperaturę podtrzymujemy w ciągu całego prawie czasu w granicach od 100—120° C. Mydło wre łagodnie w systematycznem mieszaniu (w kotłach z mieszadłami mechanicznemi) i powoli przybiera postać jednolitej, odpowiednio gęstej i gładkiej cieczy. Wylane w skrzynie żelazne zastyga i twardnieje. Gliceryna utworzona przez rozwiązanie glicerydów, pozostaje zawieszoną mechanicznie w masie mydlanej. Jak w grupie poprzedniej tak i w tej zaszły z biegiem czasu pewne zmiany odnośnie prowadzenia operacyi i przez wprowadzenie dopełnień, które wymienimy poniżej; powstałe stąd nieco odmienne systemy, a co za tem idzie i gatunki samego produktu, nie różniące się wszakże zasadniczo, jako odmiany tego typu uważane być winny. Jak widzimy niema dostatecznej racyi twierdzić, aby ten sposób fabrykacyi gorszym był od poprzedniej metody; dokładność i ścisłość w prowadzeniu procesu w czystych materyałach surowych musi jako wynik dać produkt dobry. Że w pierwszym systemie—metodzie wysalania może robotę prowadzić nawet prosty robotnik, bo przez wysolenie usuwa się nadmiar ługu i t. d., to też metoda

ta jedynie niemal mogła była być stosowaną przez nieoświeconego mydlarza-rzemieślnika. Prawdą jest, że fałszowanie produktu w celu podniesienia jego wagi i wydajności, łatwiej uskutecznić się daje w tej metodzie niż w poprzedniej prawdą jest również, że dziś produkt fabrykowany według obu metod rzadko spotkać można niezafałszowany. Badania wykazały, że normalne starannie, jak to się mówi „lege artis“ przygotowane mydło, zawierać powinno.

Ziarniste wysolone:

około 72,0% kwasów tłuszczowych,
„ 8,0„ tlenku sodu (Na_2O),
„ 20,0„ wody.

Klejowe niewysalane:

około 72,0% kwasów tłuszczowych,
„ 8,0„ tlenku sodu (Na_2O),
„ 18,0„ wody,
„ 2,0„ gliceryny,

innemi słowy z 1000 części tłuszczu można otrzymać od 1350—1450 cz. najwyżej dobrego mydła. Mydeł fałszowanych wodą, kredą, mąką, krzemianami, sodą, otrzymać można z 1000 części tłuszczu do 2000 części i nawet więcej.

Przytoczone analizy dadzą nam obraz takiego produktu i pokażą jego wartość.

Mydło podług Eschwegera:

A. 34,5% mydła palmowego,
17,2„ „ kokosowego,
2,0„ sody (węglanu),
46,3„ wody.

B. 5,5% kwasów tłuszczowych,
10,7„ tlenku sodu,
50,4„ wody,
33,4„ szkła wodnego (SiO_2).

Inny gatunek:

43,8% kwasów tłuszczowych,
9,5„ tlenku potasu,
0,2„ „ sodu,
3,4„ gliceryny,
33,1„ wody.

Szczególnie łatwem jest fałszowanie mydeł kokosowych.

Za to mydła do celów tualetowych przygotowują się z najlepszych tłuszczów i najstaranniej, tak aby nie zawierały wolnych zasad, t. j. aby były możliwie obojętne. Przerobione na maszynach z zapachami, o estetycznej zewnętrznej formie, idą do handlu. Do tej samej grupy typowej należą mydła przejrzyste i maziste. Przejrzystość nadajemy im przez wprowadzenie pewnej ilości alkoholu i cukru lub węglanu sodu do masy mydlanej; kombinacyą tłuszczów efektu przejrzystości osiągnąć nie udało się dotychczas. Wybierając z dwojga złego mniejsze użycie alkoholu i cukru za właściwsze uznać należy. Mydła maziste przygotowują się

z tranu i olejów roślinnych, np. bawełnianego, lnianego i konopnego. Jako zasada używany jest potas zrący, dający związek miękki.

Grupa III. Mydła fabrykowane na drodze zimnej. Mydła tej kategoryi przygotowuje się przeważnie z tłuszczów roślinnych, a szczególnie z oleju kokosowego, który w 20° C jest w stanie ciekłym. Traktujemy go mocnym ługiem sodowym (40° Bé), ściśle wyliczonym dla zmydlenia danej ilości tłuszczu i mieszamy do czasu aż mieszanina przybierze postać gęstego syropu. Wylewamy następnie do skrzyń, w których pod przykryciem następuje samozagrzanie, t. j. właściwy proces chemiczny, po czem dopiero mydło twardnieje.

Oprócz powyżej wymienionych trzech grup czyli typów i gatunków mydeł, istnieje jeszcze cały szereg produktów, mających swoje specyalne cele techniczne lub lecznicze.

Prawie wszystkie one przygotowane są na gotowych już mydłach jednej z wymienionych grup.

Do mydeł technicznych zaliczamy:

Mydlo żółciowe do wywabiania plam. Przygotowuje się ono przez wprowadzenie żółci wołowej do gotowego już mydła.

Mydło piaskowe i pumeksowe. Przygotowuje się przez wprowadzenie drobno mielonego piasku i pumeksu do gotowego mydła kokosowego.

Mydła z solą żelazną lub miedzianą. Przygotowuje się przez wprowadzenie stężonych roztworów siarczanu miedzi czy żelaza do gotowego mydła. Preparat taki służy łącznie z pokostem i woskiem do pociągania figur gipsowych.

Mydło wapienne i barowe służy do uczynienia tkanin nieprzemakalnemi.

Mydło glinowe służy do nasycania drzewa w celu uodpornienia go na wpływy atmosferyczne i w sztuce malarskiej (sztuki piękne) artystycznej.

Mydło ołowiane (plastry) mają zastosowanie w technice i w medycynie. W technice na równi z mydłem manganowem grają rolę w fabrykacyi pokostu. Przygotowują się mydła ołowiane z glejty lub minii z różnemi tłuszczami jak oliwa, olej rzepakowy, lniany, szmalec lub łój wołowy.

Do mydeł leczniczych zaliczamy te wszystkie, które przez wprowadzone w nie pierwiastki lecznicze, mają własności terapeutyczne w chorobach skóry. Na takie mydła używany być winien produkt, przygotowany z najlepszych materyałów, zupełnie obojętny lub nawet zawierający około 3% wolnego tłuszczu.

Z pomiędzy całego szeregu mydeł leczniczych wyliczamy więcej używane. Kamforowe z 10% kamfory; karbolowe z 2—3% kwasu karbolowego; salicylowe z 10% kwasu salicylowego, lisolowe, miodowe, jodowe z jodkiem potasu; terpentynowe, dziegciowe, dziegciowo-siarkowe i t. d. Do tej samej kategoryi zaliczyć należy mydła ołowiane (plastry) z dodatkiem środków leczniczych w nie wprowadzonych.

Na ostatek wspomnieć nam wypada o mydłach lekkich, piankowych, których sposób fabrykacyi jest bardzo prosty. Gotowe roztopione mydło zostaje bądź trzepane na pianę gęstą, bądź za pomocą dwuwęglanu sodu, który, wydzielając wolny bezwodnik węglowy daje mydło porowate.

Gliceryna, $C_3H_5(OH)_3$.

Produkt ten otrzymuje się przez rozłożenie ciał tłuszczowych — glicerydów. Otrzymujemy tu kwasy tłuszczowe i gliceryny. Zależnie od sposobu jakiego używamy, otrzymać możemy więcej lub mniej czysty produkt, t. j. wolny od nierozłożonych części tłuszczu, nieorganicznych soli lub cząstek ciał, wywołujących rozkład tłuszczu. Metodą najlepszą, dającą glicerynę względnie czystą, jest traktowanie tłuszczów przegrzaną parą. Inne metody, zmydlanie za pomocą zasad, lub kwasu siarkowego, są mniej dogodne, pociągają bowiem pewną trudność w następnem uwolnieniu gliceryny od cząstek odczynnika.

Oczyszczenie gliceryny surowej dokonywa się za pomocą destylacyi jej z parą wodną, odbarwiania węglem kostnym i zagęszczania przez gotowanie jej następne w próżni. Czysta gliceryna jest cieczą gęstą jak syrop, bezbarwną, o ciężarze właściwym 1,265 w 15° C. Przy ochłodzeniu niżej 0° marznie ona, tworząc kryształy przejrzyste, rozpływające się z powrotem w + 17° C. Wre w normalnem ciśnieniu atmosferycznem w 290°, zaś w 12 mm w 170°. Traktowana przegrzaną parą ulatnia się. Smak posiada słodki. Z wodą i alkoholem miesza się w każdym stosunku, w eterze jest nierozpuszczalną. Ogrzana z ciałami pochłaniającemi wodę, rozpada się na akroleinę t. j. aldehyd kwasu akrylowego i wodę. Tłuszcz wołowy daje jej około 2,5%.

Gatunki wosków.

Jak to już mówiliśmy, połączenia tej kategoryi różnią się od zwykłych tłuszczów tem, że zamiast być związkiem gliceryny z kwasami tłuszczowymi t. j. glicerydami są eterami wyższych jedno wartościowych alkoholów, zawierającymi prócz wyższych, wolnych alkoholów, wolne kwasy tłuszczowe.

Na szczególną uwagę zasługują:

Alkohol cetylowy	$C_{16}H_{34}O_2$	punkt topliwości	49,5°
„ cerylowy	$C_{26}H_{54}O_2$	„ „	79,0°
„ mirycylowy	$C_{30}H_{62}O_2$	„ „	85,0°
Cholesteryna	$C_{26}H_{44}O$	„ „	145,0°
Izocholesteryna	$C_{26}H_{44}O$	„ „	138,0°
Kwas cerotynowy	$C_{26}H_{52}O_2$	„ „	78,0°
„ melisynowy	$C_{30}H_{60}O_2$	„ „	90,0°

Olejki eteryczne.

Substancye objęte nazwą „olejków eterycznych“ znajdują się w przyrodzie w najrozmaitszych organach roślin: w kwiatach, owocach, liściach, łodygach, korzonkach,—jako wytwory procesów chemiczno-fizyologicznych, odbywających się w komórkach roślinnych. Substancye te nie przedsta-

wiają bynajmniej w swym składzie jednorodnych związków chemicznych; przeciwnie są to mieszaniny różnych ciał, przynależnych według swej budowy do różnych klas chemii organicznej. Ta różnorodność w składzie chemicznym zaznacza się nietylko w olejkach wytwarzanych przez odrębne gatunki roślin, lecz występuje bardzo często i w produktach będących wytworem różnych części jednej i tej samej rośliny.

Sposoby otrzymywania. 1) Składniki olejków eterycznych są związkami lotnymi z parą wodną. Ta właściwość olejków eterycznych zostaje też wyzyskana w sposobie ich wydobywania z części roślinnych: większość olejków eterycznych otrzymuje się mianowicie przez destylacyę odpowiednich organów rośliny z parą wodną.

2) Po za destylacyą stosowane bywa w niektórych przypadkach wyciskanie za pomocą prasy czyli tłoczenie bogatych w olejki części roślinnych, jak np. skórek cytryny, pomarańczy i t. p.

3) Pewne gatunki kwiatów wonnych jak heliotrop, fijołek, jaśmin, rezeda i t. p., zawierają zbyt małą ilość olejków eterycznych, by można je było otrzymywać bez wielkich strat przez destylacyę. Tutaj przemysł perfumeryjny, gdyż tylko dla celów perfumeryi podobne olejki służą, posługuje się innemi metodami. Opierają się one na tem zjawisku, że kwiaty oddają z łatwością swój zapach, a raczej swe wonionośne olejki eteryczne tłuszczom.

Kwiaty albo pogrąża się w ciepłym stopionym tłuszczu zwierzęcym, w parafinie lub wazelinie i czynność taka zwie się maceracyą (enfleurage à chaud), albo też wprowadza w zetknięcie przez kilkanaście lub kilkadziesiąt godzin z tłuszczem zimnym i czynność taka zowie się absorbcyą (enfleurage à froid).

4) Przemysł perfumeryjny posługuje się także metodą ekstrakcyi. Wonne olejki niektórych kwiatów zostają mianowicie wyciągnięte za pomocą rozpuszczalników o nizkim punkcie wrzenia, jak eter, dwusiarczek węgla, chloroform lub ligroina, poczem rozpuszczalniki zostają ostrożnie odpędzone. Do czynności tych służą specyalne apapaty ekstakcyjne i destylacyjne.

Ogólne własności olejków eterycznych. Jak to już wyżej było zaznaczone, elejki eteryczne są substancyami łatwo lotnemi, zarówno z parą wodną, jak i na powietrzu. Nie pozostawiają one przeto na papierze, w przeciwieństwie do tłuszczów, trwałych plam tłustych. Rozpuszczają się one z łatwością w zwykłych rozpuszczalnikach organicznych: w eterze, alkoholu, chloroformie, benzolu, ligroinie i t. p., a nadto w tłuszczach. W wodzie są nierozpuszczalne naogół, a przynajmniej w bardzo nieznacznym stopniu.

Ciężar właściwy olejków eterycznych w większości przypadków mniejszy od jedności, niektóre z nich jednak są cięższe od wody, jak np. olejek migdałowy, goździkowy, sasafrasowy. Najwyższy zauważony dotąd, ciężar właściwy wynosi 1,187, najniższy 0,80. Olejki eteryczne są to przeważnie ciecze oleiste, silnie łamiące światło. Niektóre z nich jednak nieliczne zresztą, znajdują się w stanie zakrzepłym już w temperaturze normalnej, jak np. olejek kosaicowy, inne znowu krzepną bardzo łatwo, jak np. olejek różany lub anyżowy. Owo krzepnięcie niektórych olejków przy nieznacznem już ochłodzeniu nie jest jednak całkowite. Krzepnie tylko pewna część, gdy reszta pozostaje ciekłą. Podobne części stałe, nieraz krystaliczne, wydzielające się w oziębianiu, nazywają „stearoptenami“ pozostała część ciekła nosi nazwę „eleptenu“. Stearopteny stanowią zwykle

związki parafinowe, zwłaszcza wyższorzędowe wyrazy kwasów tłuszczowych, jak kwas laurynowy.

Przeważna część olejków eterycznych posiada zdolność skręcania płaszczyzny polaryzacyi światła. Zdolność ta jest uwarunkowaną obecnością wśród składników olejku takich związków, ksóre posiadają asymetryczny atom węgla. W wielu olejkach spotykamy częstokroć po kilka takich związków, z których każdy może posiadać różną zdolność właściwą skręcania płaszczyzny polaryzacyi. W takich razach zdolność właściwa skręcania płaszczyzny polaryzacyi w podobnych olejkach będzię wypadkową poszczególnych stałych optycznych odnośnych składników. Wartość ta jest dla wielu olejków cechą charakterystyczną. Waha się ona dla każdego olejku w granicach pewnego maksymum i minimum i częstokroć bywa ściśle uwzględniana w ocenie zwłaszcza bardziej znanych gatunków olejków eterycznych.

Wśród wszystkich własności olejków eterycznych zapach stanowi cechę najważniejszą i dla każdego olejku wysoce charakterystyczną. Dla celów przemysłu perfumeryjnego, który zużytkowuje bardzo wielkie ilości olejków eterycznych, ich aromat posiada decydujące znaczenie.

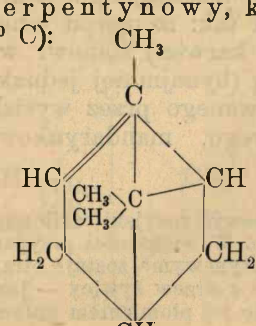
Ważniejsze składniki olejków eterycznych.

A. Związki terpenowe cykliczne.

I. Węglowodory terpenowe $C_{10}H_{16}$ i seskwiterpenowe $C_{15}H_{24}$.

Wśród składników, spotykanych w olejkach eterycznych, węglowodory terpenowe należą do najbardziej rozpowszechnionych. Niektóre z nich, jak pinen lub limonen, wchodzą w skład niemal wszystkich olejków, bądź w skromnych bądź w przeważających ilościach. Nieobdarzone tak wybitnie aromatycznym i tak subtelnym zapachem, jak ich pochodne tlenowe: alkohole i ketony, lub jak zaliczane również do klasy terpenów alkohole i aldehydy olefiniczne (geraniol, cytral i t. p.), węglowodory w nieznacznym tylko stopniu przyczyniają się do charakterystycznej woni większości olejków eterycznych. Wpływ ich w tym kierunku niknie niemal, skoro równocześnie znajduje się w olejku jakikolwiek silnie pachnący związek z grupą aldehydową lub hydroksylową. Olejek cytrynowy naprzykład, zawiera tylko 6—8% cytralu i cytronelalu, a około 90% limonenu, mimo to woń swoistą zawdzięcza obudwu pomienionym aldehydom.

W pewnej, nielicznej zresztą grupie olejków, silnie pachnące związki tlenowe znajdują się w minimalnej tylko ilości lub nawet okazuje się brak ich zupełny, gdy natomiast węglowodory terpenowe występują jako wyłączne niemal składniki. Typem takich olejków jest otrzymywany z soków drzew iglastych olejek terpentynowy, którego głównym składnikiem jest pinen (p. wrz. 156° C):



jeden z najbardziej rozpowszechnionych składników w całej klasie olejków eterycznych.

Pod nazwą olejku terpentynowego należy rozumieć produkt otrzymywany przez destylacyę terpentyny. Terpentynę zaś stanowią żywiczne soki drzew iglastych, przynależnych do klasy szyszkowych (coniferae). Główniejszemi ogniskami przemysłu terpentynowego są obfitujące w lasy iglaste niektóre stany Ameryki Północnej i departamenty Gironde i des Landes we Francyi; również Rosya[1]), Austrya i Szwecya produkują znaczną ilość terpentyny.

Zbieranie terpentyny z drzew iglastych rozpoczyna się na wiosnę i trwa zazwyczaj aż do miesięcy jesiennych. We Francyi odbywa się ono w sposób następujący: U dołu pnia sosny (pinus maritima) robi się w jednem lub kilku miejscach kory nacięcia na przestrzeni około 30 cm długości i 10 cm szerokości, z których sok żywiczny ścieka powoli do podstawionych naczyń. Otrzymana w ten sposób z większej ilości drzew terpentyna pozostaje przez pewien przeciąg czasu na powietrzu. Powierzchnia cieczy wystawiona na utleniający wpływ słońca i powietrza, żywiczeje i krzepnie. Część ta zostaje zebrana oddzielnie; stanowi ona t. zw. gallipot albo barras.

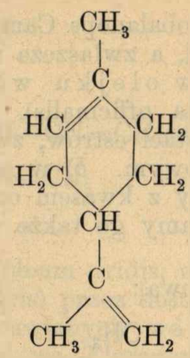
Pozostałą terpentynę najpierw się ogrzewa, poczem przecedza przez siatki z drutu w celu oddzielenia kawałków kory, igieł i t. p. i destyluje w miedzianych zbiornikach na ogniu lub też z parą wodną. Po oddestylowaniu olejku terpentynowego w alembikach pozostaje stopiona żywica. Przedstawia ona, po ostygnięciu, przezroczystą, twardą masę żółtawą lub brunatną; produkt ten idzie do handlu pod nazwą kalafonii.

Głównym składnikiem olejków terpentynowych jest pinen, występujący w nich bądź w odmianie prawoskrętnej bądź lewoskrętnej. Zależnie od obecności pinenu prawo- lub lewoskrętnego zaznaczają się w olejkach różnego pochodzenia różnice w własnościach optycznych. Olejek terpentynowy francuski (cięż. wł. 0,865—0,875; punkt wrz. 155—175^0) skręca płaszczyznę polaryzacyi na lewo skutkiem obecności pinenu lewoskrętnego, natomiast w olejkach pochodzenia amerykańskiego, austryackiego, rosyjskiego przeważa pinen prawoskrętny. Olejek terpentynowy szwedzki (z sosny pospolitej pinus silvetris) zawiera obok pinenu i limonenu znaczną ilość sylwestrenu.

Olejki terpentynowe ulatniają się częściowo już w zwykłej temperaturze. Pozostawione przez dłuższy czas na powietrzu zmieniają się skutkiem łatwości utleniania się pinenu, kwaśnieją i wreszcie żywiczeją.

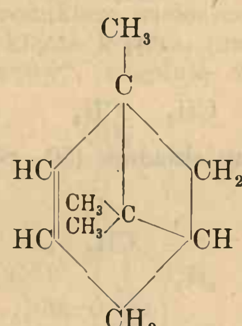
Obok pinenu spotykamy w bardzo wielu olejkach i pozostałe wyrazy grupy węglowodorów terpenowych. W większości przypadków towarzyszą one, jako składniki, pozostającym z nimi w związku genetycznym pochodnym tlenowym. I tak: izomeron pinenu l i m o n e n (p. wzór) (inaczej hesperylen, cytren lub karwen) stanowi w swej odmianie prawoskrętnej główną część składową (bynajmniej jednak nie pierwiastek zapachu) olejku cytrynowego (otrzymywanego przez wyciskanie skórek cytryny) a także olejków: pomarańczowego, mandarynkowego, koprowego, kminkowego i innych.

[1]) Olejek terpentynowy rosyjski zaliczany bywa do gorszych gatunków, znanych na rynku handlowym. W większości przypadków towar pochodzenia rosyjskiego, nazywany „olejkiem tarpentynowym“ zostaje otrzymywany nie przez destylacyę z parą wodną zbieranej specyalnie z drzew żywicy — jak się to dzieje we Francyi lub Ameryce—lecz przez ogrzewanie jej płomieniem gołym.



Limonen lewoskrętny wchodzi obok pinenu lewoskrętnego i sylwestrenu w skład terpentyny szwedzkiej z sosny pospolitej (pinus silvestris). Limonen racemiczny albo dwupenten znajduje się w olejku kamforowym, olejku z igieł drzew szyszkowych, terpentynie szwedzkiej i rosyjskiej i t. p.

Znacznie rzadszym składnikiem olejków eterycznych jest inny izomeron tej grupy kamfen



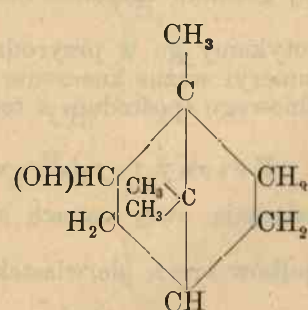
spotykamy go między innemi w olejkach: cytronellowym (10—15%), kamforowym i imbirowym (z kłączów imbiru właściwego Zingiber officinale).

Obok węglowodorów terpenowych $C_{10}H_{16}$ znajdują się w licznych olejkach węglowodory seskwiterpenowe $C_{15}H_{24}$, jak kadinen, karyofillen, cedren, dalej węglowodory hemiterpenowe C_5H_8 i wieloterpenowe $(C_5H_8)_n$.

II. Alkohole terpenowe.

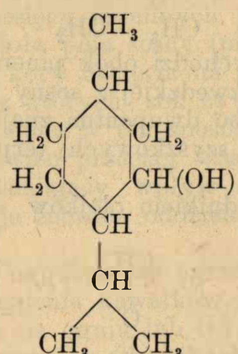
Jako ważne składniki olejków występują:

Borneol ($C_{10}H_{18}O$), znany inaczej pod nazwą kamfory bornejskiej:



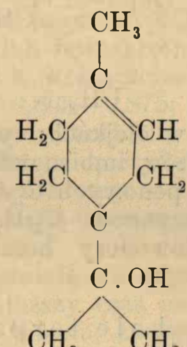
Jest wytworem drzewa Dryobalanops Camphora, rosnącego w wielkich ilościach w Azyi zwrotnikowej, a zwłaszcza na wyspie Borneo. Jako główny składnik występuje: *a*) w olejku waleryanowym (z kłączów kozłeka lekarskiego—Valariana officinalis), gdzie znajduje się zarówno w stanie wolnym, jak i w postaci estrów, związany z kwasami: mrówkowym, octowym i izowaleryanowym. *b*) w olejkach z igieł drzew szyszkowych, gdzie tworzy z kwasem octowym octan bornylu, którego ilość dosięga 50%. Spotykamy go także w olejku rozmarynowym i lawendowym hiszpańskim.

Mentol (kamfora miętowa):



pierwiastek zapachu i główny składnik (50—80%) olejku z mięty pieprzowej (Mentha piperita)

Terpineol:



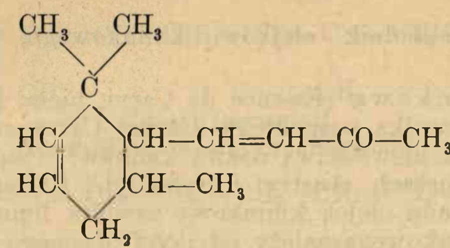
jest obok cyneolu składnikiem olejków, otrzymywanych z owoców rosnącego w Azyi zwrotnikowej gatunku Elettaria Cardamonum (z rodziny Imbirowatych).

Poza tem rzadko spotykamy go w przyrodzie. Produkt ten posiada jednak w przemyśle perfumeryi ważne znaczenie i bywa fabrycznie otrzymywany z wodzianu terpinowego (pośrednio z terpentyny francuskiej).

III. Ketony terpenowe.

Pewne olejki zawdzięczają swój zapach swoisty ketonom. Należą tutaj:

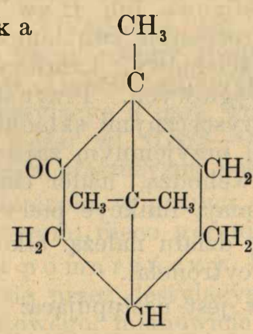
Obdarzony wonią fijołków iron pierwiastek zapachu olejku kosaikowego.



Olejek kosaikowy (oleum tridis, essence d'iris comrète) otrzymuje się z kłączów kosaika (Iris) przez destylacyę z parą wodną. Dwa główne gatunki kosaików, uprawianych we włoskich prowincyach nad morzem Śródziemnem zwłaszcza we Florencyi: Iris pallida i Iris florentina są podatne do otrzymywania olejku. Olejek kosaikowy przedstawia w zwykłej temperaturze biało-żółtą masę o zapachu fijołków; punkt topl. około 44—50°. Najważniejszym jego składnikiem jest iron, w ilości 10—15%, przyczyniający się wyłącznie do charakterystycznej woni olejku kosaikowego. Reszta składników, wśród których najobfitszym (około 84%) jest kwas mirystynowy, nie posiada prawie żadnego zapachu.

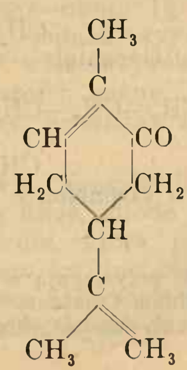
Olejek kosaikowy jest produktem wielce cenionym w przemyśle perfumeryjnym. Również same kłącze kosaica, przedstawiające w stanie suchym tak zw. „korzeń fijołkowy", znajdują w perfumeryi liczne zastosowania.

Kamfora japońska



jest ważnym składnikiem wielu olejków. Spotykamy ją między innymi w olejkach: **rozmarynowym**, z rozmarynu (Rosmarinus officinalis). Obok kamfory znajdują się w olejku rozmarynowym: pinen, kamfen, cyneol i borneol; **majerankowym**, z majeranu ogrodowego (Ariganum Majorana), zawiera około 85% kamfory z borneolem; **sasafrasowym**, **cynamonowym cejlońskim** i **kamforowym**.

Karwon:



charakterystyczny składnik olejków: kminkowego, miętowego i koprowego.

Olejek kminkowy (Essence de Carvi; niem. Kümmel Oel) otrzymuje się z nasion karolka pospolitego (Carum Carvi) rośliny znanej u nas pod utartą, a jednak niewłaściwą nazwą kminku[1]) i uprawianej na wielką skalę w Rosyi, Niemczech, Austryi i Holandyi. Ciężar wł. 0,905—0,915. Obok 40—65% karwonu olejek kminkowy zawiera limonen czyli karwen. Wartość olejku kminkowego zależy od ilości obecnego w nim karwonu.

Olejek z mięty kędzierzawej (Oleum Menthae Crispae) rośliny uprawianej głównie w Niemczech, Rosyi i Ameryce, zawiera karwon (lewoskrętny) w ilości stosunkowo niewielkiej (5—10%); po zatem składnikami jego są: limonen (około 20%), linalool l. (50—60%) i cyneol. Znajduje zastosowanie w fabrykacyi ordynarniejszych gatunków mydeł; używają go także do fałszowania olejku z mięty pieprzowej.

Olejek koprowy (Essence d'Aneth), otrzymuje się przez destylacye owoców kopru wonnego (Anethum graveolem). Ciężar wł. 0,905—0,915. Oprócz karwonu, któremu zawdzięcza zapach swoisty, zawiera limonen.

B. Związki terpenowe olefinowe.

Związki terpenowe olefinowe lub t. zw. kamfory olefinowe różnią się znacznie od właściwych terpenów swą budową chemiczną. Gdy ostatnie posiadają szkielet pierścieniowy, kamfory olefinowe przedstawiają otwarte łańcuchy atomów węglowych. Przynależne do tego działu alkohole i aldehydy są charakterystycznymi składnikami wielu olejków eterycznych. Obdarzone silnym i przyjemnym zapachem swoistym, nadają one olejkom, w których skład wchodzą, nader cenne cechy organoleptyczne i w wielu przypadkach spełniają funkcye pierwiastków zapachowych.

Do przedstawicieli tego działu należą: alkohole: linalool, geraniol i cytronelol; aldehydy: cytral i cytronelal.

Budowa tych związków jest następująca:

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}OH-CH=CH_2$$

Cinalol.

$$CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2OH$$

Geraniol.

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2OH$$

Cytronelol.

---

[1]) Nazwy kmin lub kminek przysługują w botanice właściwie innej roślinie, oznaczonej mianem łacińskiem Cuminum Cyminum. Z owoców jej otrzymuje się również olejek eteryczny, o różnym jednak składzie chemicznym (p. olejek kuminowy).

$$\begin{array}{l} CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH-CHO \end{array}$$

Cytral (geranial).
(Aldehyd odpowiadający geraniolowi.)

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}} = CH-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CHO$$

Cytronelal.
(Aldehyd odpowiadający cytronelolowi.)

Wśród olejków zawierających powyższe związki—bądź alkohole, bądź aldehydy—jako składniki decydujące o ich zapachu swoistym, ważne znaczenie posiadają następujące.

Olejki, w których przeważa wpływ linaloolu.

Olejek linaloelowy (Essence de linaloé) otrzymuje się przez destylacyę rosnących w Meksyku drzew z rodziny „Burierascae“; oprócz Meksyku także i Guyana Francuska dostarcza tego olejku. Bezbarwna ciecz lewoskrętna, o aromatycznym przyjemnym zapachu. Zawiera do 90% linaloolu, nieco geraniolu i ślady węglowodorów terpenowych.

Olejek lawendowy. Znajduje się w liściach i kwiatach lawendy prawdziwej (Lavandula vera), rośliny rosnącej dziko w Europie Południowej, obficie zwłaszcza w Alpach nadmorskich i u nas często hodowanej; otrzymuje się przez destylacyę z parą wodną. Jest to ciecz żółtawa o aromatycznym zapachu, ciężar wł. 0,883—0,895, destylująca się w granicach 185—230° i skręcająca płaszczyznę polaryzacyi na lewo.

Zawiera około 35% linaloolu w postaci estrów z niższymi kwasami tłuszczowymi (głównie octowym) nieco geraniolu i seskwiterpeny.

Olejek z kwiecia pomarańczy lub olejek „Neroli“ (nazwa handlowa) otrzymuje się przez destylacyę z parą wodną ze świeżych kwiatów drzewa pomarańczowego, mianowicie dwu jego gatunków: Citrus Bigardia i Citrus aurantium. Olejku „Neroli“ dostarcza głównie Francya południowa. Przedstawia on żółtawą, brunatniejącą na powietrzu ciecz o słabej fluorescencyi i silnym zapachu kwiecia pomarańczowego. Ciężar wł. 0,87—0,89.

Do ważniejszych jego składników należą: linalool wolny—około 30%, octan linaloolu—około 40%, geraniol, limonen—około 20% i wreszcie ester metylowy kwasu antranilowego—około 1%. Ostatni związek, jakkolwiek występuje w tak małej ilości, jednak przyczynia się bodaj najbardziej do swoistej woni olejku „Neroli“ właściwej również kwiatom pomarańczowym. Obok naturalnego olejku „Neroli“ znany jest w handlu, również pod tą samą nazwą, produkt sztuczny, przedstawiający mieszaninę wymienionych wyżej składników.

Olejek petigrenowy (Essence de Petit-grain). Materyałem do otrzymywania tego olejku są liście, młode pędy i zielone owoce drzewa pomarańczowego Citrus Bigordia, która poddaje się destylacyi z wodą. Przemysł olejku petigrenowego kwitnie głównie we Francyi południowej (Grasse) i w Paragwaju. Ciecz żółtawa o ciężarze wł. 0,89—0,90 i charakterystycznym zapachu, zbliżonym do woni olejku „Neroli“, jednak

mniej subtelnym i ostrzejszym. Zawiera podobnie, jak i olejek z kwiatów pomarańczowca, linalool wolny i octan linolilu, geraniol i limonen, poza tem jednak niewątpliwie inne związki tlenowe, dotychczas nie zbadane.

Olejki „Ylang-Ylang“ (Oleum Anenae, Essence de Ylang-Ylang) i kauangowy (ess. de Cauanga) zawarte w kwiatach drzew Cauange odorata i Anona odoratissima, rosnących na wyspach Archipelagu Malajskiego, należą również do grupy olejków obfitujących w linolool i jego estry. Pod względem składu chemicznego różnią się między sobą. Gdy w olejku Ylang-Ylang przeważa ilość estrów linaloolu i geraniolu, w olejku kauangowym zawartości estrów jest mniejsza, natomiast jako jeden z obfitszych składników występuje seskwiterpen kadinen.

Olejki obfitujące w geraniol i cytronelol.

Olejek geraniowy otrzymuje się przez destylacyę z parą wodną z kilku gatunków pelargonii, pospolitych na południu Francyi (Grasse, Cannes) w Hiszpanii i Algierze. Głównymi składnikami olejku geraniowego są geraniol i cytronelol, występujące częścią w stanie wolnym razem około (około 50—60%), częścią w postaci estrów (około 25%), wśród których przeważa ester kwasu tyglinowego.

Olejek „Palmarosa“, zwany inaczej Geraniowym Indyjskim otrzymuje się przez destylacyę z parą wodną z trawy gatunku Andropogon Schoenantus L, rosnącej w Indyach Wschodnich, na wyspach Archipelagu Malajskiego i w Afryce Północnej. Jest to bezbarwny lub jasno-żółty płyn, przypominający nieco zapachem swym olejek różany. Skład chemiczny: 75—85% geraniolu wolnego, 20—12% octanu i kaprynianu geranylu, 1% dwupentenu i ślady metyloheptenonu.

Olejek różany otrzymuje się przez destylacyę kwiecia róży z wodą. Z bardzo wielu znanych gatunków róży kilka tylko służy w przemyśle do wytwarzania olejku różanego; należą tu przedewszystkiem: róża damasceńska, hodowana na wielką skalę w Bulgaryi, Turcyi, Persyi, a odmiana w Niemczech i róża stulistna (Rosa centifolia), uprawiana we Francyi. Stosownie do pochodzenia, olejek różany znany jest w handlu pod nazwą: francuskiego, niemieckiego, bulgarskiego bądź tureckiego. Produkty te różnią się zarówno zapachem, jak i innymi własnościami: składem chemicznym, punktem krzepnięcia, ciężarem właściwym i t. p. Różnica ta zależy nietylko od gatunku róży, uprawy, klimatu, sposobu destylacyi lecz częstokroć także i od zafałszowań, jakim zwłaszcza podlega częstokroć produkt otrzymywany na Wschodzie. Destylacya kwiecia różanego odbywa się tam w sposób nader prosty bez zastosowania jakichkolwiek bardziej złożonych przyrządów techniki współczej.

Z mętnego destylatu oddziela się po ustaniu i zupełnem ochłodnięciu cieczy, zbierającą się u góry warstwę olejku różanego, który przedstawia odrazu produkt gotowy na sprzedaż. Z tysiąca kilogramów kwiecia otrzymuje się zwykle 0,2—0,25 kg olejku.

Olejek różany bulgarski przedstawia w temperaturze powyżej 21—25^0 ciecz jasno-żółtą o odurzającym zapachu; ciężar wł. w temp. 30^0 wynosi około 0,85—0,86. Oziębiony poniżej 20^0 olejek poczyna wydzielać połyskujące kryształki; ilość ich wzrasta w miarę dalszego oziębiania cieczy, a w temperaturze zazwyczaj już 12^0 dosięga maksymum i olejek przed-

stawia wtedy miękką przejrzystą masę. Owe części stałe, wydzielające się przez ochłodzenie—ów stearopten—są zupełnie pozbawione zapachu. Składają się one z węglowodorów parafinowych wzoru $C_n H_{2n}$. Wogóle każdy olejek różany, czy to pochodzenia wschodniego, czy też francuski lub niemiecki składa się z dwu części: stałej i płynnej t. j. stearoptenu i eleoptenu, których ilość waha się w różnych granicach. Olejki wschodnie, jak bulgarski zawierają 9—15% stearoptenu, olejki francuski i niemiecki znacznie więcej, gdyż 26—34%, to też i punkt krzepnięcia ich jest znacznie wyższy i dosięga niekiedy +32°.

Głównymi składnikami olejku różanego są alkohole geraniol i cytronelol, występujące w nim zarówno w stanie wolnym, jak i w postaci eterów. Przyczyniają się one w znacznej mierze do charakterystycznego zapachu olejku różanego, jednak nie decydująco. Ów swoisty zapach kwiecia róży zawdzięcza olejek różany prawdopodobnie niewielkiej ilości jednego lub kilku związków, których istoty dotychczas jednak nie zdołano wykryć.

Do olejków eterycznych, w których jako składniki wonionośne wywystępują aldehydy olefinowe cytronel i cytral, zaliczają się:

O l e j e k c y t r o n e l l o w y (Essence de citronelle) otrzymuje się przez destylacyę trawy Andropogon Nardus L., rosnącej obficie na Ceylonie i półwyspie Malakka. Jasno żółty lub żółto brunatny płyn o silnym zapachu, pochodzącym od zawartych w olejku związków: cytronellalu (około 10—20%) i geraniolu (około 50%) wraz z śladami cytronellolu. Z innych składników znajdują się w olejku: dwupenten i kamfen (10—15%) borneol (1—2%) i kwasy octowy i waleryanowy w postaci estrów.

O l e j e k e u k a l i p t u s o w y z liści eukaliptusu (Eucalyptus maculata i Eucal. citriadora) zawiera około 90% cytronellalu.

O l e j k i: c y t r y n o w y i p o m a r a ń c z o w y, ze skórek cytryny lub pomarańczy zawierają obok cytronellalu i cytralu znaczne ilości limonenu. Zawartość ostatniego związku dosięga w olejku cytrynowym około 90%.

O l e j e k l e m o n g r a s o w y (Essence de Lemon gras) z trawy Andropogon citratus, uprawianej głównie na wybrzeżu Malabarskiem w Travamore i na wyspie Cejlon. Żółto-czerwonawy olejek o ciężarze wł. około 0,900 i charakterystycznym zapachu. Zapach ten pochodzi od jego głównego składnika cytralu, występującego w ilości 70—85%. W przemyśle perfumeryjnym olejek lemongrasowy posiada ważne znaczenie, jako główne źródło otrzymywania cytralu, który stanowi materyał podstawowy do wytwarzania pachnącego fijołkami jononu. Izolowanie cytralu z olejku lemongrasowego uskutecznia się zapomocą kwaśnego siarczynu sodu, z którym cytral tworzy, jako aldehyd związek krystaliczny.

C. Fenole, fenoloetery i aldehydy grupy benzolu.

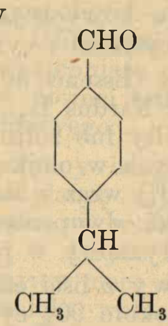
Wśród olejków eterycznych znajdują się i takie, w których funkcyę składników decydujących o zapachu, czyli pierwiastków zapachowych, spełniają niektóre fenole, fenoloetery i aldehydy grupy benzolu. W szeregu tych związków, jako ważne składniki bardziej pospolitych olejków występują aldehydy: benzoesowy, kuminowy i cynamonowy; fenole i fenoloctany: tymol, karwakrol, anetol, eugenol i safrol.

Aldehyd benzoesowy, C_6H_5CHO, stanowi pierwiastek zapachu olejku z migdałów gorzkich, otrzymywanego z nich przez destylacyę z parą wodną. Migdały gorzkie zawierają mianowicie glukozyd, zwany amigdaliną ($C_{20}H_{27}NO_{11}$) przedstawiający związek aldehydu benzoesowego z glukozą i kwasem pruskim. Jeżeli migdały poddamy w stosownej temperaturze (około 30°) działaniu wody przez 24 godz. wtedy pod wpływem ukrytego w nich fermentu emulsyny amigdalina rozłoży się na swoje części składowe t. j. aldehyd benzoesowy, kwas pruski i glukozę czyli cukier gronowy:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_6H_5CHO + HCN + 2C_6H_{12}O_6.$$

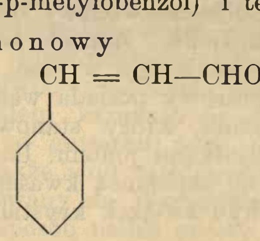
Przez destylacyę (z parą wodną) rozłożonej w ten sposób miazgi migdałowej otrzymujemy olejek migdałowy. Zawiera on oprócz 96—98% aldehydu benzoesowego, blisko $1^1/_2$—4% kwasu pruskiego, od którego można go uwolnić przez wstrząsanie z siarczanem żelazawym i mlekiem wapiennem.

Aldehyd kuminowy



jest pierwiastkiem zapachu olejku kuminowego (niem. „Cuminöl", franc. „Essence de Cumin"), otrzymywanego przez destylacyę nasion kminku (rzymskiego), Cuminum Cyminum [1]), rośliny uprawianej głównie na Malcie, w Syryi, Morokanii i Indyach Wschodnich. Ilość aldehydu kuminowego w olejku kminkowym dosięga 42—48%. Poza tem znajduje w nim cymol (izopropilo-p-metylobenzol) i terpen bliżej nieokreślony.

Aldehyd cynamonowy



przyczynia się w znacznym stopniu do swoistego zapachu olejku cynamonowego. W handlu znane są dwa gatunki:

1) Olejek cynamonowy cejloński otrzymuje się przez destylacyę z kory, korzeni i liści cynamonowca cejlońskiego. Destylacyę powyższych organów drzewnych prowadzi się oddzielnie, otrzymując w ten sposób trzy różne produkty o niejednakowym składzie chemicznym. Gdy

[1]) Kminku—Cuminum Cyminum—nienależy mieszać z kminkiem jadalnym—Carum Carwi—czyli karolkiem pospolitym, z którego nasion pochodzi olejek kminkowy albo karwonowy.

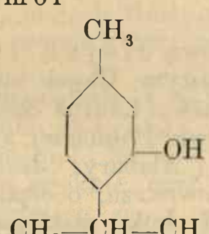
głównym składnikiem olejku z kory jest aldehyd cynamonowy (w ilości 65—76%), w olejku z korzeni przeważa natomiast kamfora, zaś olejek z liści zawiera głównie eugenol (70—60%). Najcenniejszym z nich jest olejek z kory. Jest to ciecz jasno-żółtawa, skręcająca płaszczyznę polaryzacyi słabo na lewo, o ciężarze wł. 1,024—1,04, aromatycznym zapachu cynamonowym i słodkim korzennym smaku. Obok aldehydu cynamonowego, jako składniki, występują tutaj eugenol (4—8%) i inne związki, bliżej dotychczas nie zbadane.

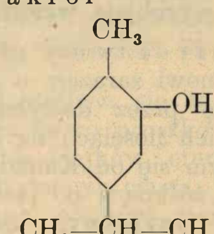
Olejek cynamonowy z liści posiada ciężar wł. 1,04—1,06 i zapach goździków skutkiem znacznej zawartości eugenolu. Zawiera nadto nieco safrolu. Jest słabo prawoskrętny.

Olejek cynamonowy z korzonków przedstawia prawie bezbarwny płyn silnie pachnący kamforą.

2) Olejek cynamonowy chiński („Cassia-Oel"), otrzymuje się przez destylacyę liści, łodyg i gałązek cynamonowca chińskiego. W przeciwieństwie do cynamonowca cejlońskiego, gatunek rosnący w Chinach zawiera we wszystkich swych organach olejek jednorodny pod względem składu chemicznego. Głównym składnikiem jest tutaj również aldehyd cynamonowy (75—90%), poza tem zaś występują metyloortokumaroaldehyd $C_6H_4 < \frac{OCH_3}{CH : CH . COH}$, wydzielający się częstokroć w starych gatunkach w postaci krystalicznej („steuropten"), i ester octowy alkoholu cynamonowego $C_6H_5 . CH : CH . CH_2O . COCH_3$. Ostatni związek posiada zapach nieprzyjemny, to też wpływa ujemnie na woń olejku chińskiego.

Fenole: tymol i karwakrol

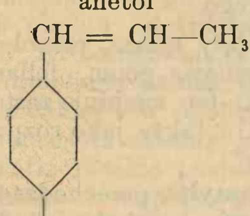


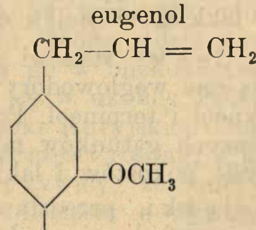


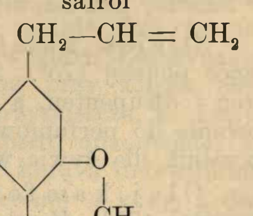
wchodzą w skład olejku tymianowego, otrzymywanego przez destylacyę z tymianu pospolitego (Thymus vulgaris), a także olejku z macierzanki (Thymus serpillum). Tymol występuje poza tem, jako główny składnik (w ilości około 40%), w olejku ajowanowym z owoców rośliny Ajowan Ptychotis (z rodziny baldaszkowych). Olejek ajowanowy stanowi główne źródło otrzymywania tymolu, który znajduje rozległe zastosowanie, jako środek antyseptyczny.

Wśród eterów fenolowych ważny wpływ na zapach niektórych olejków wywierają:

anetol eugenol safrol







A n e t o l stanowi główną część składową i pierwiastek zapachowy olejku anyżowego, otrzymywanego przez destylacyę z Biedrzeńca—Anyżu (Pimpinella anisum). W szeregu krajów wytwórczych tej rośliny jedno z głównych miejsc zajmuje Rosya. Olejek anyżowy przedstawia bezbarwną lub słabo żółtawą ciecz, krzepnącą już w 15—19° C, o ciężarze wł. 0,98—0,99. Obok 90% anetolu olejek ten zawiera aldehyd anyżowy, kwas anyżowy, estragol, cymol i fenon (izomeron kamfory).

E u g e n o l jest najważniejszym składnikiem olejku z liści cynamonowca cejlońskiego i olejku goździkowego.

O l e j e k g o ź d z i k o w y (Oleum Cargophyllorum, essence de Girofle) znajduje się w kwiatach goździkowca korzennego (Cargophyllus aromaticus, Eugenia Caryophyllata), drzewa pospolitego na Filipinach, Madagaskarze, a zwłaszcza wyspach afrykańskich: Zanzybar i Temba. Otrzymują go przez destylacye kwiatów goździkowych z wodą.

W stanie świeżym, olejek goździkowy przedstawia prawie bezbarwny, silnie załamujący światło płyn o ciężarze wł. 1,045—1,070 i silnym korzennym zapachu. Główny jego składnik eugenol stanowi około 90%; poza tem znajdują się w nim: seskwiterpen, karyofillen, kwas salicylowy, alkohol metylowy, wanilina, furfurol i normalny metylo-amyloketon (około 1%). Ostatni związek posiada silny zapach korzenny, to też w znacznej mierze przyczynia się obok eugenolu do charakterystycznego aromatu olejku goździkowego. Olejek goździkowy znajduje zastosowanie w perfumeryi mydeł i stanowi w przemyśle sztucznych perfum ważny artykuł, jako materyał podstawowy do otrzymywania eugenolu, z którego syntetycznie wyrabiają wanilinę.

S a f r o l tworzy główną część składową o l e j k u s a r a f r a s o w e g o i stanowi zarazem o jego zapachu swoistym. Olejek sasafrasowy otrzymuje się przez destylacyę z korzeni drzewa Laurus Sasafras, rosnącego w wielkich ilościach na kontynencie Ameryki Północnej, zwłaszcza w pasie ciągnącym się od Kanady aż do Florydy i Alabary. Jest to ciecz bezbarwna, żółknąca po pewnym czasie na powietrzu, o ciężarze wł. 1,070—1,080 i przyjemnym zapachu. W skład olejku sasafrasowego wchodzą: safrol—80%, fellandren i pinen—10%, kamfora prawoskrętna—około 7%, eugenol—około 0,5%. Olejek sasafrasowy stanowi główne źródło otrzymywania safrolu; związku ważnego w przemyśle perfum sztucznych, z niego bowiem wytwarzają na drodze syntetycznej heliotropinę albo piperonal.

Oprócz olejku sasafrasowego inny jeszcze olejek eteryczny zawiera znaczne ilości safrolu. Jest nim o l e j e k k a m f o r o w y, otrzymywany, jako produkt uboczny podczas destylacyi drzewa kamforowego (Laurus camphora); stanowi on mianowicie ciekłą część destylatu, pozostałą po oddzieleniu kryształów kamfory. Olejek kamforowy surowy zostaje poddany destylacyi, której rezultatem są dwa odrębne produkty, znane w handlu, pod nazwą: olejku lekkiego i olejku ciężkiego.

O l e j e k k a m f o r o w y l e k k i stanowi destylaty niższe, przechodzące poniżej 175°. Zawierają one węglowodory terpenowe pinen, fellandren i dwupenten, a nadto cyneol i terpineol. Produkt ten znajduje zastosowanie do perfumowania gorszych gatunków mydeł, a także jako rozpuszczalnik dla żywic w przemyśle pokostów i lakierów.

O l e j k a m f o r o w y c i ę ż k i, przedstawia destylat przechodzący powyżej 175°. Zawiera głównie safrol, nieco kamfory, eugenolu i kadi-

nenu. Przez destylacyę cząstkową pozbawiają go całej prawie zawartości jego safrolu, który odchodzi na fabrykacyę heliottopiny.

Literatura olejków eterycznych. E. Charabot i J. Dupont. Les huiles essentielles et leurs principals constituants. Paryż, 1899.—E. Gildemeister i F. Hoffmann. Die aetherischen Oele. 1899.

Literatura związków zapachowych. Ernst Pary. The chemistry of essential oils and artificial perfumes. Londyn. 1899.— E. Charabt. Les parfums artificielles. Paryż 1900. — G. Kohn. Die Riechstoffe. 1904. (W Beyley Englera „Handbuch der chemischen Technologie". Tom VI. 2. Rozdział II. — Tiesse. Chimie des Parfums. Paryż

Żywice, balsamy i śluzo-żywice.

Pod żywicami rozumiemy wytwory roślinne, powstałe w biologicznym procesie danej rośliny przy normalnej przemianie materyi, lub występujące jako objaw chorobliwy. Zostają one w blizkiem pokrewieństwie z olejkami eterycznemi i są często następstwem utlenienia ostatnich. Przedstawiają się jako ciała stałe, bezpostaciowe, w wodzie nierozpuszczalne, lecz rozpuszczające się łatwo w alkoholu, eterze, siarczku węgla, chloroformie, benzolu, olejach tłustych i eterycznych. Przy ogrzewaniu stapiają się. Zawierają pewne kwasy organiczne, wskutek czego dają się zmydlać. Dzielimy je na:

1) Żywice twarde t. j. właściwe, przedstawiające się w zwykłej temperaturze, jako ciało stałe, kruche, dające się łatwo proszkować i zawierające bardzo mało lub nie zawierające zupełnie olejków eterycznych.

2) Żywice miękkie, czyli balsamy o konsystencyi ciasta, niekiedy półpłynne, składające się z mieszaniny pewnych olejków eterycznych i żywic twardych.

3) Śluzożywice czyli gumożywice, t. j. mieszaniny żywic właściwych z olejkami eterycznymi i śluzem roślinnym, a nawet z zawartością pierwiastków gorzkich.

Żywice właściwe.

Bursztyn. Bursztyn jest żywicą kopalną, powstałą od przedhistorycznych drzew iglastych, szczególnie sosen (Pinites succinifer). Znajdujemy go w pokładach węgla brunatnego; bywa napotykany dość obficie w warstwach marglowych, gliniastych i wapiennych Pomorza wschodniego. Znajdujemy go również na wybrzeżu morza Baltyckiego, przeważnie w okolicy od Gdańska do Memla, gdzie wyrzucany zostaje falą morską. W Królestwie spotykamy go w blizkości Ostrołęki w ziemi Łomżyńskiej. Najobficiej jednak trafia się w okolicy Pillau i Kranz przy zatoce Samlandzkiej i w okolicy zatoki Kuryjskiej. Goeppert przypuszcza, że kształt bursztynu zależny jest od części rośliny, z której odpadł, mianowicie: kawałki płaskie pochodzą z żywicy, zebranej między korą a drzewnikiem, faliste i współśrodkowo liściaste z żywicy wydzielonej z kory, a duże zaokrąglone kawałki—z korzenia drzewa. W handlu pierwszeństwo ma

bursztyn wyrzucony falą morską, ponieważ jest mniej kruchy a jednocześnie obmyty z nieprzezroczystej i nierównej kory, którą jest zawsze pokryty bursztyn kopalny. Wielkość kawałków jest dość różna; od palca, do pięści dziecka począwszy, dochodzą kawałki do wagi 10 i więcej funtów. Jest to ciało kruche z odłamem muszlowym, błyszczącym, koloru białawego, żółtego, pomarańczowego, nawet czerwonawego, często żółtego w białe plamy lub pręgi. Smaku i zapachu bursztyn nie posiada; za ogrzaniem wydziela woń aromatyczną, przyjemną a pocierany jedwabiem nabiera elektryczności ujemnej. Topi się w $+280-290^0$ rozkładając się, a zapalony gore jasnym płomieniem, zostawiając wielką ilość węgla. W wodzie nie rozpuszcza się zupełnie. Alkohol wymywa z niego niewielką ilość kwasu bursztynowego i żywicy żółtej, od której się zabarwia; oleje eteryczne i tłuste rozpuszczają na zimno niewielkie ilości bursztynu. Ogrzany z olejem lnianym staje się tak miękkim, że pozwala to na nadanie mu wszelkich żądanych kształtów. Kwas azotowy podczas dłuższego działania rozpuszcza go, siarczan zaś stężony zamienia bursztyn na czarną masę.

Alkalia żrące rozpuszczają bursztyn i roztwór taki miesza się łatwo z wodą i alkoholem. Poddany suchej destylacyi wzdyma się i topi wydzielając CO_2 i inne gazy; w odbieralniku otrzymuje się wodę, olej bursztynowy, kwas bursztynowy. Zostającą w retorcie po destylacyi substancyę brunatną, rozpuszczalną w alkoholu i olejach nazwano żywicą bursztynową. Ciężar właściwy bursztynu wynosi 1,065—1,070.

Z ładnych kawałków bursztynu wyrabiane są różnorodne przedmioty, służące do użytku lub ozdób, niezdatne zaś do tego celu resztki, służą do fabrykacyi lakierów bursztynowych, których fabrykowanie polega na rozpuszczeniu kalafonii bursztynowej w oleju terpentynowym lub lnianym. Bursztyn różni się od kopalu tem, że wydziela podczas ogrzewania między innymi gazami i siarkowodór H_2S, co nie jest obserwowane w kopalu. Kwas bursztynowy służy niezależnie od innych celów i do fabrykacyi bursztynianu i rhodaminu, a olej bursztynowy ma zastosowanie jako rozpuszczalnik.

Kalafonia. Jest to ciało, które przostaje w retorcie po oddestylowaniu olejów lotnych, terpentynowych z terpentyn różnych drzew iglastych. Przyrządza się kalafonię w ten sposób, że pozostałą masę z retorty przetapia się, mieszając aż do odparowania resztek wody i aż masa stanie się zupełnie przezroczystą. Zależnie od gatunku użytej żywicy, więcej jednak od stopnia i czasu ogrzewania masy, otrzymać można gatunki kalafonii o różnem zabarwieniu, począwszy od odcienia żółtawego aż do ciemnobrunatnego. Kalafonia składa się głównie z bezwodnika kwasu abietynowego $C_{44}H_{64}O_5$ (kwas abietynowy $C_{19}H_{28}O_2$), topi się w $+135^0$, rozpuszcza się w alkoholu, eterze, olejach tłustych i eterycznych a z alkaliami daje się zmydlać. Jest ona ciałem bezkształtnem, kruchem, przezroczystem o odłamie muszlowym błyszczącym bez zapachu i smaku. W przemyśle ma znaczne zastosowanie

Gallipot jest kalafonią otrzymaną z Pinus maritima.

Kopal. Jest to żywica otrzymywana z drzew należących do rodziny Caesalpiniaceae, rosnących w Afryce, Ameryce i Indyach Wschodnich. Prawdopodobnie wypływa kopal z drzewa pod postacią balsamu, lecz zaraz zasycha i twardnieje na powietrzu, tworząc masę kruchą, podobną do

bursztynu. Znajduje się pod postacią ziaren lub spłaszczonych ziarnistych mas między korą drzewną lub pod postacią sporych bryłek, ważących niekiedy po kilka funtów, pod korzeniami drzew lub nawet głęboko w ziemi w takich miejscowościach jak Guianie, gdzie prawdopodobnie rosły dawniej te drzewa. Jest to zatem po części żywica kopalna i jak bursztyn pochodzenia roślinnego pod postacią twardej, dźwięczącej, żółtawej, przezroczystej żywicy z połyskiem szklanym i odłamem muszlowym. Zapachu i smaku nie posiada, ciężar zaś jej właściwy wynosi od 1,045 do 1,139. Podczas ogrzewania topi się rozkładając, wydziela wodę i olej eteryczny, kwasu bursztynowego nie zawiera. Rozpuszcza się łatwo w olejku kajeputowym i rozmarynowym, trudniej w olejku terpentynowym, nafcie, siarczku węgla a bardzo trudno w alkoholu. Stężony kwas siarczany, kwas azotowy i alkalia żrące rozpuszczają kopal. W handlu spotykamy wiele gatunków tej żywicy, nazywanych zależnie od miejsca pochodzenia lub pewnych własności, jakiemi dany gatunek jest nacechowany. Znany więc jest kopal 1) wschodnio-indyjski t. j. pochodzący z Madagaskaru, Mozambiku i Zanzibaru; 2) zachodnio afrykański; 3) gwinejski i 4) amerykański — brazylijski. Wymienione gatunki różnią się między sobą nietylko kolorem, przezroczystością i twardością, lecz głównie i przedewszystkiem rozpuszczalnością i topliwością. Gatunek wschodni topi się w $+340^0$, gatunek zachodnio-afrykański w $+180^0$. Kopal zanzibarski zawiera około 80% k w a s u t r a c h y l o w e g o wzoru $C_{54}H_{85}O_3(OH)(COOH)_2$.

Kopale znalazły w technice wielkie zastosowanie w fabrykacyi lakierów terpentynowych i tłustych.

Żywica damarska. Żywicę tę otrzymujemy z wielkiego drzewa Damara wschodnia, rosnącego na wyspach archipelagu indyjskiego, między Celebesem a Nową Gwineą. Wypływa ona obficie z pnia, szczególnie z wielkich narośli, znajdujących się na dolnej części pnia powyżej korzenia i zasycha szybko na powietrzu. Żywica damarska ma postać dużych, nieforemnych, bezbarwnych kawałków o ciężarze właściwym 1,0417 do 1,123, odłamie muszlowym, szklistym. Mięknie ona już w ręku i topi się w $+100^0$. Zapachu nie posiada, smak ma żywiczny. Alkohol i eter rozpuszczają ją w części, oleje tłuste i eteryczne—zupełnie. Używaną jest do fabrykacyi lakierów.

Żywica mastykowa. Otrzymuje się z drzewka Pistacia leutiscus (pistakowiec mastykowy), rosnącego w Europie południowej. Dla otrzymania mastyki pień drzewka nacinają w czerwcu od korzenia do gałęzi. Wypływający z nacięć żywiczny sok aromatyczny zasycha szybko na powietrzu w postaci kulistych lub kroplowatych ziaren. Alkohol rozpuszcza na zimno 80—90% tej żywicy. Używaną jest ona do fabrykacyi lakierów.

Żywica sandarakowa. Tę żywicę otrzymujemy z drzewka Calcitris quadrivalvis.

Żywica elemijska. Otrzymujemy ją z licznych drzew należących do rodziny Amyrideae i Burseraceae, rosnących w Brazylii, Meksyku i Bengalu. W stanie świeżym ma wygląd miękkiej, żółtawej, ciągnącej się masy, później zaś ciała bezkształtnego, kruchego, mięknącego jednak już w razie lekkiego ogrzania. Zapach posiada mocny, przenikliwy, smak gorzki. Rozpuszcza się w wrącym alkoholu i olejach tłustych, w zimnym alkoholu jest nierozpuszczalną.

Żywica smokwiowa. Otrzymuje się ją z palm Calamus Draco (smokiew) rosnących w Indyach wschodnich, na Sumatrze i wyspach Moluckich. Żywicą, koloru czerwonawego wydziela się z pomiędzy łusk owocowych i zasycha na owocu, skąd zbieraną zostaje. Łatwo rozpuszczalną jest w alkoholu, lecz w eterze, olejach tłustych i eterycznych rozpuszcza się trudno. Zapachu nie posiada, smak ma lekko ściągający i ciężar właściwy 1,196—1,198.

Żywica lakowa czyli szellak tworzy się na gałęziach i gałązkach drzew Alecurites laocifera, Ficus religiosa, Fiudica, Rhamnus jujuba, Croton laeciferum i innych, rosnących na wyspach Antylskich, Moluckich i Cejlonie.

Pewien gatunek owadu Cocci laccae żywi się mlecznym sokiem tych drzew i w tym celu nakłuwa korę gałęzi lub wpija się w miękkie części młodych galązek soczystych. Wypływający z nakłutych miejsc sok zalewa owady i zasycha na pewietrzu. Wewnątrz pod pokrywą zaschłej powłoki wylęgają się gąsiennice Coci laccae i po dojrzeniu wychodzą z zamknięcia przekłuwając pęcherzyk. Gałązki drzew, pokryte grubo żywicą, wycieńczone wskutek wielkiej ilości owadów, zamierają. Zostają one obłamane, a żywica zebrana. Kolor żywicy bronzowy lub ciemno czerwony powstaje od barwnika owadu, który został nierozwinięty w pęcherzykach i nadał barwę samej żywicy. Dla pozbawienia żywicy tej barwy wymywamy ją gorącą wodą, a następnie traktujemy wapnem dla strącenia barwnika, który w handlu znany jest pod nazwą lac-dye. Uwolniona od barwnika żywica spotyka się w handlu pod postacią blaszek lub ziaren i używaną jest do fabrykacyi laku, lakieru i politury.

Balsamy.

Balsamami nazywamy wogóle ciała półpłynne, natury żywicznej, powstałe w procesie biologicznym danej rośliny. Wydobywamy je z ran lub uszkodzeń, umyślnie w tym celu dokonanych na pniu drzewa, płytszych lub głębszych, dochodzących niekiedy do rdzenia samego. W wielkiej ilości dostarczają nam balsamów drzewa iglaste i tego pochodzenia balsamy noszą nazwę terpentyn. Bywają one różnej konsystencyi, koloru, zapachu, smaku i przezroczystości, zależnie od odmiany drzewa. Przeważnie posiadają konsystencyę miodu-patoki, są mętne, nieprzezroczyste z gatunków sosen, jodeł i świerków, przezroczyste zaś z modrzewia, limby i jodły kanadyjskiej. Wszystkie terpentyny są roztworami żywic w olejku eterycznym, który bardzo łatwo oddzielić się daje przez destylacyę terpentyny z wodą.

Terpentyny składają się przeważnie z kwasu abietynowego, olejku terpentynowego i istoty gorzkiej; modrzewiowa zawiera niezależnie od wymienionych składników olejek lotny, ogólnego wzoru empirycznego $C_{10}H_{16}$ (15—20%), kwas kawowy, wanillinę i kwas mrówkowy. Terpentyna jest w wodzie nierozpuszczalną, rozpuszcza się dobrze w eterze, chloroformie, benzolu, dwusiarczku węgla, olejach tłustych i eterycznych.

Balsam kanadyjski czyli terpentynę kanadyjską otrzymujemy z jodły balsamicznej (Abies balsamica) rosnącej w Kanadzie i Stanach Zjednoczonych Ameryki północnej. Wydobywa się ją z powstałych na pniu tego drzewa narośli, w których się ona gromadzi. Terpentyna kanadyjska po-

siada konsystencyę gęstego syropu, jest przezroczysta, bezbarwna, przyjemnego aromatycznego zapachu i gorzkawo-ostrego smaku. Zachowanie się jej z rozpuszczalnikami nie różni się od zachowania się terpentyny zwyczajnej.

Podobną do terpentyny modrzewiowej jest terpentyna karpacka; otrzymywana z górskiej sosny limby (Pinus cembra) rosnącej w Tatrach.

Balsam kopajowy otrzymuje się z drzew; kopajowiec wieloparzysty, skórzasty etc., rosnących w Ameryce południowej i Indyach zachodnich. Przedstawia się jako ciecz gęsta, konstystencyi syropu, koloru żółtawobrunatnego, przezroczysta, zawierająca 40—60% olejku lotnego i tyleż żywicy twardej w nim rozpuszczonej. W żywicy znajdujemy kwas kopajowy $C_{20}H_{30}O_2$. Sposób dobywania taki jak i innych balsamów. Używany jest w medycynie jako środek leczniczy, w technice służy do odnawiania starych obrazów olejnych.

Balsam peruwiański czarny otrzymuje się z drzew Myroxylon sonsonatense vel Pereirae (woniawiec pereiry), rosnącego w Ameryce środkowej, w San-Salwadorze, na tak zwanym brzegu balsamicznym. Drzewo to, sięgające 50 stóp wysokości, o korze nierównej, przesiąkłej balsamem, poczyna być eksploatowane już od 5 roku. Dla wydobycia balsamu korę obijają młotami, a kiedy stanie się miękką i łatwo oddzielającą się od drzewnika, co następuje po 4—6 dniach, opalają ostrożnie pochodniami miejsca obite aż do powierzchownego zwęglania się kory, poczem mniej więcej w dwa tygodnie poczyna się wydzielanie balsamu z tych miejsc, co trwa 4—5 dni. Wydzielający się balsam zbierany jest w szmaty lub bawełnę, którą okaleczone miejsca pokrywają i z których później wyciśnięty zostaje. Surowy balsam poddają klarowaniu przez gotowanie go z wodą. Ma on gęstość syropu bez ciągłości i lepkości, w warstwach grubszych jest czarny i nieprzezroczysty, w cienkich—czerwonawo-brunatny i przezroczysty. W wodzie nie rozpuszcza się zupełnie i tonie; łatwo jest rozpuszczalny w alkoholu, chloroformie, acetonie i alkoholu amylowym. Oleje tłuste i eteryczne rozpuszczają go częściowo z wydzieleniem żywicy. Benzol nie rozpuszcza go zupełnie nawet po ogrzaniu. Opierając się na tej nierozpuszczalności w benzolu możemy posługiwać się tą cechą w wykrywaniu zafałszowań, którym zwykle balsam podlega, a które przeważnie stanowią oleje tłuste; kalafonia, żywice, terpentyny, przeciwnie łatwo w benzolu rozpuszczalne. Głównymi składnikami balsamu peruwiańskiego są: cinameina, ester benzylowy kwasu benzoesowego, ester benzylowy kwasu cynamonowego, kwas cynamonowy i wanilina. Ciężar właściwy ma balsam 1,15—1,5 i oddziaływanie kwaśne. Dla zapachu swego używany jest w przemyśle perfumeryjnym w wielkich ilościach; ma również zastosowanie i w medycynie.

Balsam tolutański otrzymuje się z drzewa Myroxylon toluiferum (woniawiec tolutański) rosnącego w północnej części Ameryki południowej, głównie w nizinie rzeki Magdaleny. Z naciętego pnia wypływa balsam o konsystencyi terpentyny, lecz szybko twardnieje na powietrzu, zamieniając się w bezkształtną, lśniącą przeświecającą po brzegach żywicę, żółtawo brunatnego koloru. Ciężar właściwy jej jest 1,2. W temp. 30^0 żywica ta mięknie, w 60—65 topi się, wydzielając woń przyjemną. Rozpuszcza się łatwo w alkoholu, acetonie, chloroformie i roztworze potażu

żrącego, trudno zaś w eterze, olejach tłustych i eterycznych, nierozpuszcza się zupełnie w siarczku węgla i benzolu. Ta charakterystyczna cecha pozwala łatwo na wykrywanie zafałszowań jakim balsam tolutański podlega. Główne części składowe balsamu tolutańskiego są: tolen, kwas cynamonowy i benzoesowy. Zastosowanie ma w perfumeryi i jako kadzidło.

Balsam styrakowy otrzymywany jest z drzewa Liquidambar orjentalis (styrakowiec wschodni) rosnącego w Małej Azyi, a głównie Syryi, gdzie tworzy gęste lasy. Balsam mieści się w korze, w licznych grubościennych rurkach bielu, w miąższu wewnętrznej korkowej warstwy i w promieniu rdzenia u drzew starych; u młodych zaś w warstwie korowej średniej w pniach i gałęziach. Żywica styrakowa konsystencyi terpentyny, szaro-zielonego lub szarego koloru, jest nieprzezroczystą, bardzo lepką i ciągnącą się, zawiera znaczną ilość wody. Po pewnym czasie ciemnieje i pokrywa się na powierzchni biało-szarym nalotem. Ogrzany balsam styrakowy traci wodę, staje się ciemno-brunatnym, w warstwach cienkich przezroczystym, lecz nie twardnieje i zostaje lepkim. W wodzie tonie, zapach ma przyjemny, balsamiczny, podobny do wanilii i żywicy będzwinowej, smak ostry, korzenny. Zapalony wzdyma się i pali jaskrawym dymiącym płomieniem. Alkohol rozpuszcza balsam styrakowy, dając roztwór przezroczysty ciemno-brunatny, benzol zaś i olej terpentynowy rozpuszcza tylko część styraksu, ponieważ niektóre części składowe jego rozpuszczalne są w wodzie. Główne części składowe styraksu są: styrol, kwas cynamonowy i styracyna.

Gumo-żywice czyli lipo-żywice.

Ważniejszemi są: Galbanum, Gutti, Myrrha, Assa foetida i Olibanum.

Galbanum—jest to stwardniały sok mleczny z rośliny Ferula eleuresceus (zapaliczka rumiana) z rodziny Umbelliferae, rosnącej głównie w środkowej Persyi, Turkiestanie i Afganistanie. Przedstawia się jako masa lepka ziarnista koloru czerwonawo-żółtego z odcieniem zielonkawym lub pod postacią ziarn wielkości grochu do orzecha, z połyskiem wosku, wyżej nadmienionej barwy. Części składowe jego są: olejek eteryczny i żywica. Ruzpuszcza się w alkoholu, eterze i olejach. Zastosowanie ma w medycynie, w starożytności używany był jako kadzidło.

Gutti. Żywicę gutti czyli gumiguttę otrzymujemy z zółcieczy Morella, drzewa rosnącego w Indo-Chinach szczególnie w Syamie i na wyspie Cejlonie. Wypływa ona z okaleczeń na pniu rośliny dokonanych twardnieje w podstawionych rurkach bambusowych i od nich nabiera kształtu walcowatych kawałków. Jest krucha z odłamem płasko-grubomuszlowym. Alkohol i eter rozpuszczają tylko 80%. Roztwór alkoholowy posiada wielką zdolność barwienia na kolor żółty, dla których to własności Gutti używaną jest w farbiarstwie.

Mira. Żywica mirowa przedstawia się pod postacią kawałków nieforemnych różnej wielkości składających się z masy lub ziaren z sobą pozlepianych. Zbieraną zostaje z drzew Balsamodeudron Ehrenbergianum, mirnik Ehrenbergowy czyli balsamowiec pospolity należących do rodziny Burseraceae, rosnących w południowej Arabii. Kolor miry od żółtego do

ciemno-czerwonego, odłam tłusty, lśniący, drobnoziarnisty. Zapach miry jest przyjemny, balsamiczny, a smak gorzkawo-korzenny. Woda rozpuszcza mirę łatwiej niż alkohol i eter. Ogrzana wzdyma i nie topiąc się daje silny aromatyczny zapach; pali się jasnym płomieniem zostawiając dużo popiołu. Kwas azotowy i chlorowod r dodany do alkoholowego roztworu miry wywołuje fioletowe zabarwienie.

Asa foetida. Jest to zaschły pod postacią żywicy, sok mleczny rośliny Seorodosma foetidum (Czosnoń cuchnący), z rodziny Umbelliferae, rosnącej w Persyi między zatoką perską i morzem aralskiem. Żywica wymieniona znajduje się w handlu pod postacią masy gruboziarnistej złożonej z okrągławych lub kątowatych kawałków wielkości od orzecha laskowego do tureckiego, różnego zabarwienia od żółtawo-niebieskawego do brunatnego, konsystencyi wosku. Woń Asa-fotidy jest niezmiernie przykra czosnkowa. Używana była w medycynie starożytnych, dziś stosuje się w nielicznych wypadkach jako lekarstwo.

Olibanum. Lipożywica olibańska otrzymywaną jest z drzewa wonilan kwitnący (Bossvellia papyrifera, rosnącego w Afryce wschodniej w okolicy przylądka Gwardafui i na północ od niego. Istotę żywiczną stanowi zaschły na powietrzu sok mleczny, wydobyty z pnia drzewa przez dokonanie nacięć. Dla swojej przyjemnej balsamicznej woni używaną jest w rozmaitych mieszaninach, służących jako kadzidło. Przedstawia się ona pod postacią kropelkowatych i podługowatych ziaren wielkości od grochu do orzecha, koloru żółtawego lub czerwonawo białego. Ciężar właściwy wynosi 1,22. Alkohol rozpuszcza znaczną część żywicy olibańskiej.

Kauczuk.

Kauczuk jest ciałem od niedawna znanem w Europie, a mającem już wielkie zastosowanie w technice i ekonomii życia codziennego. Jest on produktem powstałym z soku mlecznego rosnących w strefie podzwrotnikowej drzew, z rodziny wilczomleczowatych, Euphorbraceae, Apocyneae, Artocarpeae, mianowicie Siphonia brasiliensis i innych. Ojczyzną tych drzew jest Ameryka południowa, zwłaszcza dolina Amazonki i jej dopływów, Afryka środkowa i Indye wschodnie. Własności chemiczne kauczuku mało jeszcze są znane. Z danych historycznych wiadomo, że kauczuk znany był pierwotnym mieszkańcom Brazylii i Indyi od czasów bardzo dawnych i używali go oni do wyrobu naczyń i sakw. Jakkolwiek w początkach 18-go wieku przywieziony został do Europy, o pochodzeniu jego dostarczył niektórych danych dopiero w 1735 La Coudamine, później zaś w 1751 przez Fresneau pochodzenie jego stwierdzone zostało. Początkowo używano kauczuku do wycierania pisma, później w 1810 do chemicznych aparatów, a od 1820 r. zaczęto wyrabiać tkaniny nieprzemakalne (Makintosh) z płyt gumowych. W roku 1832 Ludersdorff przedsięwziął pierwsze próby usunięcia lepkości kauczuku przez dodanie do niego siarki, zaś w 1839 r. wprowadził Goodjear wulkanizowanie przez nasycenie kauczuku siarką i następne silne ogrzewanie. Hancock w 1843 roku wulkanizował kauczuk przez zanurzenie go w stopionej siarce, Parker w r. 1845 traktu-

jąc go chlorkiem siarki na zimno. Goodjear wynalazł w 1852 r. sposób otrzymania zupełnie twardego kauczuku przez złączenie go z dużą ilością siarki.

W obecnej chwili w przemyśle przerabianych jest około 45.000 ton surowego kauczuku, wartości w przybliżeniu 125 milionów rb.

Wyrabiane z niego są najróżnorodniejsze przedmioty, począwszy od płyt gumowych, węży, kaloszy, obręczy do powozów, samochodów i t. d. a skończywszy na instrumentach i zabawkach.

Połowę ogólnego zbioru, mianowicie 22.000 ton dostarcza Brazylia, zwłaszcza prowincya Para. Olbrzymia nizina Amazonki, której podniesienie wód w czasie wylewu sięga 15 metrów, co dodatnio wpływa na rozwój drzew kauczukowych, jest ojczyzną kauczukowca Hevea brasiliensis. Zbiór kauczuku dokonywa się w czasie suszy i zaczyna się mieciącu lipcu. Drzewo zostaje okaleczone, a wypływający z nacięć sok mleczny, składający się z wody, kauczuku, żywicy, wosku, krochmalu i pewnego tłuszczu, zbierany w niewielkie naczynia blaszane, przytwierdzone do drzewa poniżej miejsca wypływu soku. Jedno drzewo w ciągu zbioru i przy 20 uczynionych otworach daje około 6 litrów soku, z których otrzymuje się 2,6 kg czystego kauczuku. Szybkie krzepnienie wydzielanego soku mlecznego uskutecznia się przez ogrzewanie lub owędzanie go w dymie palących się orzechów palmy Urukuri i Tukuma.

Handel kauczukiem koncentruje się w porcie Para.

W dolinach dopływów Amazonki zbierany jest kauczuk twardszy i bielszy. Barwę jaśniejszą zawdzięcza on użyciu ałunu dla wywołania szybszego skrzepienia soku, zamiast wędzenia go w dymie. Prowincya Peru dostarcza dwóch gatunków kauczuku, jednego z drzew należących do rodziny Hevea brasiliensis, drugiego z mało znanego drzewa Caucho. Krzepnienie soku wywołanem tu zostaje przez dodatek soku z pewnych lianów, lub rozczynu mydła w wodzie i trzepanie ręką. Na Ekwadorze, w Kolumbii i Centralnej Ameryce zbierany bywa jeszcze kauczuk z drzewka Castilloa elastica z rodziny Artocarpeae.

Zbieranie kauczuku w Afryce rozwinęło się znacznie w ostatnich czasach, a ilość otrzymanego tam kauczuku przekroczyła 12.000 ton rocznie. W przeciwieństwie od amerykańskiego, dobywany jest on nie z drzew, lecz wyłącznie z roślin pnących się i lnianów, które dosięgają 100 i więcej metrów długości. Otrzymany sok traktują tu dla strącenia kauczuku wodą słoną lub kwasem (naturalnie rozcieńczonym), a włókna kauczukowe zwijają się w kule lub wrzeciona i tak w handlu je spotykamy. Inny gatunek dostarczają drzewa Kickxia africana i krzewy Clitandra Henriquesiana i Carpodinus lauceolatus. W Indyach wschodnich, w tej najstarszej ojczyznie kauczuczuku, istnieje dużo drzew kauczukodajnych jak również i roślin pnących, zbieranie ogranicza się jednak na Indyach i wyspach Sudzkich. Jednem z dostarczycieli kauczuku jest tam drzewo Ficus elastica, znane u nas jako roślina pokojowa dekoracyjna, która tam w ojczyźnie swojej dosięga 40 metrów wzrostu. Stosownie do większej lub mniejszej staranności pracy podczas zbioru otrzymujemy kauczuk mniej lub więcej czysty. Może on zawierać do 50% wody i części drzewnych, do 30% żywic i różnych tłuszczów a od 30—70% kauczuku samego. W celu oczyszczenia, surowy kauczuk krajany zostaje na niewielkie kawałki i przegotowywany z wodą, którą następnie odparowują. Otrzymaną miękką masę przepuszczają i wyrównują między walcami dla utworzenia płyt, lub też wyciskają w formach dla nadania kształtów dowolnych. Charakter che-

miczny kauczuku dokładnie dotąd zbadany nie został i, jakkolwiek przypuszczano, że zaliczyć by kauczuk można do politerpenów $(C_{10}H_{16})_n$, wykazał Henriques, że zawiera on w składzie swoim jeszcze i tlen, może zatem się składać z węglowodorów zawierających jak i niezawierających tlenu.

Kauczuk nie rozpuszcza się w wodzie, rozcieńczonych kwasach i takichże alkaliach. Zetknięcie się cienkiej warstwy kauczuku z wodą w przeciągu dłuższego czasu wywołuje pochłonięcie przez kauczuk 18—26% wody. W wodzie gorącej kauczuk pęcznieje i staje się podatniejszy na działanie rozpuszczalników jak benzol, eter, siarczek węgla i olej terpentynowy, rozpuszczających go częściowo. Mieszanina z 100 części siarczku węgla i 6—8 cz. absolutnego alkoholu rozpuszcza go zupełnie. Rozpuszcza się on jeszcze i w własnym oleju, który powstaje w suchej destylacyi kauczuku, który poddany wymienionej operacyi rozpada się na wrący w 37° izopren, podług przypuszczalnego wzoru

$$\underset{\text{Kauczuk}}{C_5H_8} = CH_2 = C\begin{matrix} CH_3 \\ CH = CH_2 \end{matrix}$$

dalej na wrący w 171° kauczyn i w 315° heveen. Kauczuk wyróżnia się swoją wielką elastycznością, którą traci na gorąco, na zimno zaś staje się kruchym. Wymienione własności ujemne usuwa wulkanizacya czyli traktowanie kauczuku siarką. Ta operacya podnosi jego oporność na działanie czynników chemicznych. Wulkanizowanie dokonywa się przez ogrzanie kauczuku z siarką do 140° lub przez proste zanurzenie w mieszaninie siarczku węgla i chlorku siarki. W razie użycia do wulkanizacyi wielkiej ilości siarki (25—40%) otrzymuje się kauczuk twardy czyli Ebonit, wynaleziony przez Goodjeara i mający obszerne zastosowanie.

Gutaperka.

Jest to ciało bardzo do kauczuku zbliżone, powstałe również z soku mlecznego roślin należących do rodziny Sapotaceae, szczególnie Palaquium Gutta i Dichopsis Gutta, rosnących w strefie gorącej Indyi, Afryki i Ameryki. Gutaperka przywiezioną została do Europy, względnie Anglii, przez podróżnika angielskiego w połowie 17-go wieku, jednak dopiero w 1843 roku zwrócili na ten wielkiej wartości produkt uwagę José d'Almeida i Moutgomerie. W celu otrzymania soku zrębują drzewa, gałęzie obcinają a korę zdejmują w odstępach 30—45 cm wokoło pnia. Sok wypełnia przygotowane rowki, w których gęstnieje i z których zostaje zeskrobany, a następnie przegotowany z wodą lub bez niej; po zakrzepnięciu zaś w formie dowolnie mu nadanej, bądź bochenków, flasz i t. d. idzie do handlu. Niezależnie od przypadkowej lub umyślnej domieszki ciał obcych, składa się gutaperka z czystego zakrzepłego soku tubańskiego, którego skład ma stanowić węglowodór $(C_{10}H_{16})_x$ i żywice alban $C_{40}H_{64}O_2$ lub $C_{10}H_{16}O$ i fluavil $C_{20}H_{32}O$ względnie $(C_{10}H_{16}O)_2$ lub $C_{40}H_{64}O_3$ obok mało zbadanego guttanu.

W razie ogrzewania staje się gutaperka miękką i elastyczną i podatną do nadania jej dowolnych kształtów, po ostudzeniu staje się ponownie

twardą i na tem polega jej różnica od kauczuku. W suchej destylacyi daje te same co kauczuk produkty, mianowicie izopren i kauczyn. Czysta gutaperka jest nierozpuszczalną w eterze na zimno, w którym rozpuszczają się doskonale żywice alban i fluavil, rozpuszcza się za to ona dobrze w siarczku węgla i chloroformie. Łatwo zatem czystość gutaperki sprawdzić można traktując ją początkowo eterem i, zabrawszy żywice i inne rozpuszczalne w nich ciała, a następnie, rozpuściwszy pozostałość w siarczku węgla lub chloroformie, oznaczyć sumę i jakość zafałszowań. W celu oczyszczenia surową gutaperkę krają na kawałki, zmiękczają w gorącej wodzie, a następnie przerabiają w zagniataczach i walcują na płyty.

Dokładne oczyszczenie polega na rozpuszczeniu w siarczku węgla i następnem strąceniu alkoholem z roztworu. Gutaperka znajduje obszerne zastosowanie w technice jako izolacya przewodników elektrycznych i w wielu innych gałęziach.

Pokosty lakierowe i lakiery.

Pokosty lakierowe i lakiery są to ciecze, które rozprowadzone cienką warstwą na powierzchni przedmiotów, przez utlenienie lub odparowanie rozpuszczalnika, wytwarzają powłokę lśniącą i twardą. Rozróżniamy: 1) pokosty tłuste, 2) lakiery tłuste czyli lakiery pokostowe, 3) lakiery spirytusowe, 4) lakiery terpentynowe. Oprócz wymienionych fabrykowe bywają lakiery, do których jako rozpuszczalników używają: eter, aceton, amylacetat, alkohol metylowy, toluol lub inne jeszcze rozpuszczalniki. Z żywic przeważnie używanemi są żywice benzoesowa, bursztynowa, damarowa, kalafonia, kopal, mastyka, szelak, terpentyna, sandaraka i t. d. Do zabarwienia stosują gutti, szafran, smoczą krew, barwnik sandałowy i barwniki anilinowe. Pokosty tłuste przygotowują się z gotowanego oleju lnianego lub innych olejów schnących z dodaniem podczas gotowania tlenku ołowiu lub dwutlenku manganu. Lakiery tłuste są roztworami stopionych żywic, przeważnie kopalu i bursztynu w schnących olejach np. oleju lnianym. Spirytusowe i terpentynowe (lakiery szybko schnące) są roztworami żywic w 90% alkoholu lub ol. terpentynowym. Lakiery terpentynowe rzadko same używane bywają, najczęściej stanowią domieszkę do lakierów pokostowych tłustych. Lakier asfaltowy jest roztworem asfaltu w oleju terpentynowym.

Literatura odnosząca się do tego działu: Dietrich. Analyse der Harze etc., 1900 (Berlin, J. Springer).—Henriques. Der Kautschuk etc., 1899 (Drezno, Steinkopf i Springer).—Obach. Die Gutapercha, 1899 (Drezno, Steinkopf i Springer).— Tschirch. Die Harze und die Harzbehälter, 1900 (Lipsk, bracia Bornträger). — Wiesner, Die Rohstoffe des Planzenreichs, 1900—1903 (Lipsk, W. Engelmann.)

Sucha destylacya.

Ciała organiczne, poddane ogrzewaniu, w naczyniach zamkniętych, bez dostępu powietrza, ulegają, zależnie od wysokości temperatury, większemu lub mniejszemu rozkładowi chemicznemu. Początkowo, pod działaniem temperatury ponad 100°, uchodzi woda higroskopowa, a następnie pod wpływem temperatur wyższych, tlen łączy się z wodorem na wodę, z węglem na tlenek węgla i bezwodnik węglowy. Równocześnie występują metan, etylen i inne węglowodory, które pod działaniem wysokich temperatur ulegają rozkładowi na wodór i węgiel. Materye organiczne zawierające w sobie azot i siarkę, wydają amoniak, cyan i pokrewne tym związkom połączenia, a z siarki wytwarza się siarkrwodór i inne organiczne związki siarkowe. We wszystkich przypadkach powstaje, po dokonaniu rozkładu chemicznego, w naczyniu ogrzewanem węgiel jako: koks, węgiel drzewny, węgiel zwierzęcy i t. p. Na tego rodzaju procesy chemiczne przyjęła się ogólnie nazwa suchej destylacyi.

Im więcej mat rye organiczne zawierają w sobie tlenu, tym więcej obfitować będą produkty suchej destylacyi w tlenek węgla, bezwodnik węglowy i wodę i tem się tłomaczy duża zawartość powyższych gazów w gazie drzewnym, jako też występująca równocześnie podczas suchej destylacyi drzewa olbrzymią ilość roztworów wodnych związków organicznych tlenowych, jak alkohol metylowy, aceton, kwas octowy i inne.

Materye organiczne o stosunkowo małej zawartości tlenu, jak węgiel kamienny, wydają produkt gazowy, ubogi w CO i CO_2, i małą stosunkowo ilość roztworów wodnych związków przeważnie beztlenowych, jak amoniak, siarczek amonu, rodanek amonu i inne.

W końcu materye nie posiadające tlenu, wytwarzają związki beztlenowe, jak np. gaz olejowy złożony wyłącznie z węgla i wodoru.

Ilość i jakość węglowodorów, występujących podczas suchej destylacyi jest zależną od rodzaju materyału użytego do destylacyi i od warunków, w jakich się odbywa proces rozkładu chemicznego, a więc od temperatury, ciśnienia i najrozmaitszych warunków pracy fabrycznej. To samo odnosi się także do innych związków wytwarzających się podczas suchej destylacyi, a w szczególności do produktów azotu, jak NH_3 i HCN, z których ostatni tworzy się przypuszczalnie z węgla i amoniaku na zasadzie następującego równania chemicznego:

$$C + 2NH_3 = CN\,NH_4 + H_2.$$

Amoniak pod wpływem wysokich temperatur rozkłada się na N i H.

Wspólną cechą charakterystyczną suchej destylacyi, jest wytwarzanie się czterech różnych grup produktów:

1) gazów (gaz oświetlający, węglowy, gaz drzewny);
2) destylatów wodnych (ocet drzewny, woda amoniakalna);
3) smoły i olejów (smoła drzewna, smoła węglowa, olej zwierzęcy);
4) pozostałości węglowej (węgiel drzewny, koks, węgiel zwierzęcy).

Stosunek procentowy tych czterech grup produktów jest uwidoczniony w tabelce poniższej:

Materyał	Ilość gazu w m³.	% obj. CO_2 w gazie	Ilość kg produkt. płynnych. smoły	Ilość kg produkt. płynnych. destylat. wodnych	pozostałość węglowa w kg
100 kg drzewa suchego	30—40	20—25	4—5	40—55	25—30
100 kg torfu suchego	30—40	do 30	3—5	15—28	25—30
100 kg węgla brunatnego	28—35	do 10	15	25—30	30—40
100 kg węgla gazowego k.	28—32	1—4	4—6	4—12	56—72

Sucha destylacya ma olbrzymie zastosowanie w przemyśle chemicznym. Polega na niej produkcya gazu oświetlającego, koksu, smoły drzewnej i węglowej, węgla kostnego, fabrykacya alkoholu drzewnego, kwasu octowego, acetonu, parafiny, amoniaku i wielu innych produktów.

Sucha destylacya drzewa.

Drzewo, poddane suchej destylacyi, wydaje węgiel drzewny, ocet drzewny surowy, smołę i gaz drzewny.

W ę g i e l d r z e w n y przedstawia bardzo często jedyny i wyłączny cel suchej destylacyi drzewa. Wypala się go w tym wypadku w tak zwanych mielerzach, które przy odpowiednio zmodyfikowanem dnie (patrz ryc. 3), mogą służyć równocześnie do wytwarzania smoły. Lepsze ze względu na większą wydajność smoły są piece mielerzowe, różniące się od zwyczajnych mielerzy powłoką stałą murowaną z otworami zamykanymi do wprowadzenia drzewa i licznymi otworkami dla wypuszczenia gazów. Pary smoły i octu drzewnego ulegają w takich mielerzach dokładniejszemu skropleniu

W obydwu powyższych sposobach zwęglanie odbywa się przez doprowadzenie powietrza w bardzo ograniczonej ilości do środka ładunku drzewnego.

Inny sposób otrzymywania węgla drzewnego polega na zewnętrznem ogrzewaniu zamkniętej przestrzeni, napełnionej drzewem, bez dostępu powietrza atmosferycznego. Służą do tego celu retorty lub cylindry pomieszczone w odpowiednich piecach z urządzeniami dla pomieszczenia i zużytkowania lotnych produktów. Piece retortowe służą przeważnie tylko dla otrzymywania gazu lub smoły, tak, że węgiel w tym przypadku występuje jako produkt uboczny.

Wreszcie używane są do wyrobu węgla drzewnego piece rurowe i piece szwedzkie Schwartza. W pierwszych ogrzewa się drzewo zapomocą rozpalonych rur żelaznych przeprowadzonych przez środek pieca, nałado-

wanego drzewem; w drugich wprowadza się wprost do środka ładunku drzewnego gorące gazy opalenia, możliwie pozbawione tlenu.

Węgiel drzewny odgrywa do tej pory jeszcze bardzo ważną rolę w hutnictwie, szczególniej w okolicach lesistych, oddalonych od kopalń węgla kamiennego; jest częścią składową prochu strzelniczego, używany jest w wielu przypadkach jako środek odbarwiający i odwaniający, do czyszczenia spirytusu, amoniaku. Do fabrykacyi prochu strzelniczego używa się często węgla drzewnego, otrzymywanego z drzewa przez ogrzewanie zapomocą przegrzanej pary.

Smoła drzewna. Drugim produktem, otrzymywanym podczas suchej destylacyi drzewa jest smoła drzewna. Jest to mieszanina rozlicznych związków organicznych, których jakość i ilość zależy od gatunku drzewa, poddanego suchej destylacyi i od wysokości temperatury towarzyszącej temu procesowi.

Pomiędzy innemi, dotychczas jeszcze bliżej nie oznaczonemi ciałami, znaleziono w smole drzewnej: benzol i homologony, naftalinę, reten, chryzen, parafinę, fenol, p-kresol, ksylenol, kreozot, eter metylowy kw. pyrogalusowego i związki homologiczne. Drzewa iglaste dostarczają olej terpentynowy, drzewo bukowe gwajakol i kreozol, mieszaninę mającą zastosowanie do celów leczniczych.

Smoła drzewna przedstawia ciecz gęstą, barwy brunatnej o zapachu przenikliwym i ciężarze gatunkowym nieco większym od wody. Posiada własności przeciwgnilne i z tego względu ma szerokie zastosowanie do konserwowania drzewa budulcowego i używana jest do smarowania okrętów, budowli drewnianych, do wyrobu smoły szewckiej, do smarowania osi u wozów i t. d.

Ocet drzewny surowy. Obok smoły, sucha destylacya drzewa wytwarza jeszcze inne produkty płynne, nazwane ogólnie octem drzewnym surowym, złożonym przeważnie z wody, około 10% kw. octowego 1—2% alkoholu metylowego, 0,1—0,5 acetonu i wielu innych połączeń. Ze względu na zwiększające się z każdym dniem zapotrzebowanie w przemyśle chemicznym na powyższe produkty, dawne zwęglanie drzewa w zwyczajnych mielerzach ustępuje dziś o wiele racyonalniejszemu wyzyskaniu suchej destylacyi w piecach mielerzowych, retortowych i innych, posiadających urządzenia dla zatrzymania i skroplenia wspomnianych związków. Wogóle, jak w smole, ilość i skład chemiczny produktów płynnych, jakoteż węgla drzewnego i gazów jest zależna od gatunku drzewa destylowanego i od użytej do destylacyi temperatury. Drzewa iglaste dają stosunkowo małą ilość kwasów, drzewo bukowe i inne zawierające w sobie kwas garbnikowy, dają krezole, eter pyrokatechinowy (kreozol, kreozot) i eter kwasu pyrogalusowego.

Największa ilość kw. octowego i alkoholu drzewnego pojawia się w produktach suchej destylacyi drzewa w temperaturze pomiędzy 150 — 280°; w niższych temperaturach przeważa woda, w wyższych smoła. W fabrykach urządzanych na większą skalę, jak w gazowniach, produkty płynne zostają odprowadzone do murowanych cystern, gdzie rozdzielają się na dwie warstwy: wodnistą—surowy ocet drzewny, i oleistą—smołę.

Surowy ocet drzewny przedstawia ciecz klarowną, barwy ciemno-czerwono-brunatnej, o kwaskowatym przypominającym smołę i dym smaku i zapachu. Własności te pochodzą od rozpuszczonych żywic i nie-

wielkiej ilości fenolu i gwajakolu, którym to ciałom zawdzięcza ocet drzewny również i własności przeciwgnilne.

Kwas octowy. Dla otrzymania czystego kwasu octowego, poddaje się surowy ocet drzewny destylacyi w aparatach miedzianych, przyczem produkty destylacyi przeprowadza się przez mleko wapienne, zatrzymujące kwas octowy; alkohol metylowy zaś i aceton przechodzą do osobnego odbieralnika, gdzie ulegają skropleniu. Surowy octan wapnia po usunięciu części smolistych, odfiltrowaniu i odparowaniu, poddaje się z kwasem siarkowym powtórnie destylacyi, skutkiem czego następuje rozkład na siarczan wapnia i kwas octowy surowy, który oczyszczony zapomocą środków utleniających i jeszcze raz przedestylowany, daje w końcu czysty kwas octowy. Zamiast kwasu siarczanego, można użyć kwasu solnego.

Kwas octowy czysty $C_2H_4O_2$ przedstawia ciecz bezbarwną o zapachu przenikliwym octowym, wrącą 118° C. Oziębiony, zamienia się w ciało stałe, topniejące w 17° C (kwas octowy lodowaty). Używany jest w wielkich ilościach do otrzymywania octanów: glinowego, chromowego, żelaza i miedzi, mających zastosowanie w farbiarniach i drukarniach, do otrzymywania cukru ołowianego, będącego octanem ołowiu $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$ i octu ołowianego (zasadowego octanu ołowiu), służącego do wyrobu bieli ołowianej i używanego w celach leczniczych pod nazwą wody gulardowej. Służy w dalszym ciągu do fabrykacyi obojętnego grynszpanu, czyli obojętnego octanu miedzi $Cu(C_2H_4O_2)_2 + H_2O$, zasadowych octanów miedzi dla wyrobu zieleni szwajnfurckiej i innych farb mineralnych z zawartością miedzi, do otrzymania octanu sodowego $NaC_2H_2O_4 + 3H_2O$ i innych soli.

Działaniem kwasu octowego na alkohol etylowy w obecności kwasu siarkowego, albo pośrednio z octanu sodowego, alkoholu etylowego i kwasu siarkowego otrzymuje się eter octowy, czyli octan etylu $C_2H_3O_2 . C_2H_5$, mający zastosowanie w medycynie i w fabrykacyi prochu strzelniczego, bezdymnego. Związek ten jest punktem wyjścia dla otrzymania eteru etylowego kwasu acetylo-octowego $CH_3 . CO . CH_2 . CO_2 . C_3H_5$, a z tego ostatniego antipiryny, środka bardzo rozpowszechnionego w lecznictwie.

Kwas octowy rozcieńczony wodą z odpowiednią przyprawą korzenną występuje w handlu jako ocet stołowy, szczególniej w tych krajach, w których z powodu wysokiej ceny spirytusu, fabrykacya octu spirytusowego nie opłaca się.

Surowy alkohol drzewny, otrzymany z octu drzewnego po zatrzymaniu kwasu octowego przez mleko wapienne, jest mieszaniną alkoholu metylowego i acetonu Rozdzielenia tych dwóch związków dokonywa się zapomocą destylacyi cząsteczkowej. Do zupełnego oczyszczenia alkoholu metylowego od acetonu używa się chlorku wapna, który przeprowadza aceton w chloroform. Na małą skalę da się użyć do rozdzielenia alkoholu metylowego od acetonu, chlorek wapniowy, tworzący z $CH_3 . OH$ związek krystaliczny $CaCl_2 + 4CH_4O$. W tym celu mieszaninę powyższą miesza się ze stopionym chlorkiem wapniowym i ogrzewa tak długo, aż przestanie przechodzić płyn do odbieralnika. Pozostałość miesza się z wodą i poddaje powtórnie destylacyi, wskutek czego $CaCl_2 + 4CH_4O$ rozkłada się, wydzielając czysty alkohol metylowy, ale rozwodniony. Od wody najlepiej uwolnić alkohol metylowy zapomocą destylacyi nad CaO.

Chemicznie czysty alkohol metylowy można także otrzymać, działając na surowy alkohol drzewny kwasem szczawiowym, wskutek

czego tworzy się szczawian metylowy, połączenie krystaliczne, dające się łatwo oczyścić i oddzielić od innych połączeń. Poddając destylacyi czysty szczawian metylowy, rozpuszczony w wodzie, otrzymujemy kwas szczawiowy i alkohol metylowy $(CH_3)_2C_2O_4 + 2H_2O = H_2C_2O_4 + 2CH_3OH$.

Alkohol metylowy CH_3OH jest cieczą bezbarwną o właściwym zapachu, zbliżonym do alkoholu etylowego, wre w temperaturze 66° C. Używany jest do wyrobu farb anilinowych, w postaci jodków i bromków metylu, do politury, pokostów, do denaturowania spirytusu i t. d.

Aldehyd metylowy. Przepuszczony z powietrzem ponad rozżarzonemi opiłkami miedzianemi, przechodzi alkohol metylowy w aldehyd metylowy, zwany formaldehydem H.COH, który w roztworze wodnym występuje w handlu pod nazwą formaliny, albo w stanie stałym jako paraformaldehyd. Połączenie to ma duże zastosowanie do otrzymywania pochodnych dwufenilometanu do fabrykacyi farb, jako środek dezynfekcyjny (lampa formalinowa), do fabrykacyi guzików i do innych celów.

Aceton $CH_3.CO.CH_3$ jest cieczą bezbarwną, wrącą w 56° C, o właściwym zapachu eteryczno-orzeźwiającym. Używany jest jako środek żelatynowy do prochu bezdymnego i jest punktem wyjścia do otrzymania chloroformu, jodoformu i bromoformu.

Oprócz kwasu octowego, alkoholu metylowego i acetonu, znaleziono jeszcze następujące połączenia w surowym acetonie drzewnym: kwasy mrówkowy, propionowy, masłowy, korkowy, kapronowy, krotonowy, izokrotonowy, angelikowy, przypalno-śluzowy; alkohol allylowy, aldehyd, furfurol, metylofurfurol, metyloetyloketon, metylopropylo- i metyloizopropyloketon, kwas dwumetylooctowy, eter metylowy kw. octowego, pyrokatechinę, amoniak, metyloamiak, dwumetyloamiak i trójmetyloamiak.

Gaz drzewny. Produkty gazowe, występujące podczas destylacyi suchej drzewa noszą ogólną nazwę gazu drzewnego. Ciężar właściwy 0,6—0,7. Skład chemiczny gazu drzewnego zależy od temperatury i od warunków technicznych, w których poddano drzewo suchej destylacyi. Gaz drzewny, otrzymany w temperaturze zwęglania się drzewa, jest gazem zawierającym wielką ilość bezwodnika węglowego i tlenku węgla, i unoszącym w pierwszej chwili po opuszczeniu retorty wielką ilość pary wodnej, obok zupełnego braku ciężkich węglowodorów. Gaz taki, zapalony nie świeci, albo świeci bardzo słabym płomieniem i w stanie takim był znany Lekonowi, inżynierowi francuskiemu, w r. 1799, który zbudował tak zwaną termolampę, która jednak wskutek braku najważniejszego warunku dla gazu oświetlającego składników dających światło, nie mogła się utrzymać. Dopiero w czwartym dziesiątku przeszłego stulecia udało się prof. Pettenkoferowi wytworzenie gazu drzewnego oświetlającego, zastosowanego pierwszy raz w Monachium w r. 1851 do oświetlenia dworca kolejowego. Pettenkoferowska zasada otrzymania gazu oświetlającego z drzewa polega na tem, że gazy wytworzone podczas zwęglania drzewa, podlegają działaniu wyższych temperatur, skutkiem czego następuje zwiększenie wydajności gazu obok pojawienia się ciężkich węglowodorów w tak znacznej ilości, że siła światła gazu drzewnego po usunięciu bezwodnika węglowego, przewyższa siłę światła gazu węglowego. Poniżej podajemy pod I skład gazu drzewnego otrzymanego w temperaturze zwęglania się drzewa, pod II skład gazu Pettenkoferowskiego przed usunięciem bezwodnika węglowego, ale po oziębieniu i osuszeniu:

	I	II
Bezwodnik węglowy	54,5%	18—25%
Tlenek węgla	33,8„	10—50„
Metan	6,6„	8—12„
Wodór	—	14—17„
Węglowodory ciężkie	—	6— 7„
Powietrze	5,0„	—

F a b r y k a c y a g a z u d r z e w n e g o. Do otrzymania gazu oświetlającego drzewnego używa się retort z żelaza lub z glinki ogniotrwałej o pojemności znacznie przewyższającej ładunek drzewa, a to w celu wywołania rozkładu gazów wytworzonych podczas zwęglania drzewa, przez zetknięcie z rozpalonymi ściankami retort. Temperatura destylacyi wynosi 700—800° C. Gaz otrzymany z retort musi być oziębiony dla skroplenia znajdujących się w nim par smoły i surowego octu drzewnego, poczem przepuszcza się go przez oczyszczalniki napełnione wapnem gaszonym dla zatrzymania dwutlenku węgla, którego ilość w surowym gazie dochodzi do 25%. (Wygląd retort, chłodników, oczyszczalników i t. d., jak do otrzymywanin gazu węglowego, patrz ryc. 144).

W Nowym-Yorku używano jakiś czas do otrzymywania gazu drzewnego długich retort szamotowych, mocno rozpalonych z zamknięciami z dwóch stron. Z jednej strony wprowadzano do retorty drzewo, a z drugiej wyciągano węgiel drzewny. Gazy wytworzone z drzewa, przechodziły w drugiej części retorty przez rozżarzone węgle, skutkiem czego, zawarty w nich bezwodnik węglowy i para wodna ulegały rozkładowi na tlenek węgla i wodór. Otrzymany w ten sposób gaz dla uczynienia go użytecznym do oświetlania, karboryzowano naftą.

Na tej samej zasadzie, co w Nowym-Yorku, polega system produkowania gazu drzewnego Richego, z tą tylko różnicą, że zamiast retort poziomych szamotowych, używa Riché retort pionowych żelaznych u dołu zwężonych, z ładunkiem drzewnym w górnej części retorty i węglami rozpalonymi w dolnej części lub dwóch retort pionowych połączonych w górnej części rurą, z których jedna retorta służy dla ładunku drzewnego, a druga dla węgli rozżarzonych. Gaz Richégo nie jest świecącym; posiada zato wartość opałową około 3000 ciepłostek z 1 m^3. Używany jest do celów ogrzewalnych, do poruszania silnic i do zasilania palników gazożarowych w niektórych miejscowościach we Francyi.

Gaz Pettenkoferowski w połowie przeszłego wieku był bardzo rozpowszechniony w Niemczech, szczególniej w Bawaryi, która była jego kolebką. Później wskutek rozwoju dróg żelaznych, a z tym i znacznego obniżenia kosztów transportu węgla kamiennego, przy równoczesnym podrożeniu drzewa, gazownie drzewne zaczęły upadać, ustępując węglowym.

W Królestwie Polskiem nie ma ani jednej gazowni drzewnej, a najbliższa znajduje się w Wilnie, gdzie służy do wyrobu gazu oświetlającego.

Sucha destylacya torfu.

Produktami suchej destylacyi torfu są: gaz, węgiel torfowy, smoła i woda torfowa.

W ę g i e l t o r f o w y ma główne zastosowanie jako materyał opałowy, niewiele różniący się od węgla drzewnego (patrz str. 18 i 19).

S m o ł a t o r f o w a ma własności zbliżone do smoły z węgla brunatnego (patrz poniżej); zawiera tylko nieco więcej kreozotu. Nadaje się do otrzymania parafiny i oleju gazowego.

W o d a t o r f o w a zawiera w sobie amoniak, kwas octowy i alkohol metylowy. 1 m^3 wody torfowej dostarcza około 10 kg siarczanu amonowego, 15 kg octanu wapniowego i 15 kg alkoholu metylowego.

G a z t o r f o w y posiada własności bardzo zbliżone do gazu drzewnego. W surowym stanie zawiera do 30% bezwodnika węglowego, który jak podczas oczyszczania gazu drzewnego, powinien być do pewnego stopnia usunięty zapomocą wapna gaszonego. Siła światła gazu torfowego stoi po środku siły światła gazu drzewnego i węglowego. Ciężar właściwy 0,85—0,86.

Zastosowanie na większą skalę suchej destylacyi torfu dla należytego zużytkowania wszystkich powyższych produktów ograniczało się dotychczas, z wyjątkiem niewielu przypadków do prób. Na przeszkodzie stoją zdaje się głównie trudności w należytym osuszaniu torfu, zawierającym przeważnie wielkie ilości wody, dochodzącej w niektórych przypadkach nawet do 90%. Osuszanie naturalne na słońcu jest zależne od pogody, a więc bardzo niepewne; sztuczne zaś osuszanie połączone jest z większymi kosztami i podobno nie we wszystkich przypadkach da się przeprowadzić.

Sucha destylacya węgla brunatnego.

Najważniejszym produktem suchej destylacyi z węgla brunatnego jest s m o ł a, której skład chemiczny dokładnie nie został jeszcze zbadany. Stwierdzono dotychczas w smole z węgla brunatnego obecność wielu węglowodorów nasyconych, jak: C_7H_{16}, C_9H_{20}, $C_{17}H_{36}$, $C_{18}H_{38}$. $C_{19}H_{40}$, $C_{20}H_{42}$, $C_{21}H_{44}$, $C_{22}H_{46}$, $C_{23}H_{48}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{27}H_{56}$, następnie benzol i homologony, naftalinę, chryzen, picen, fenol i homologony, gwajakol, kreozol, aldehydy, ketony, amoniak, pirydynę i homologony, chinolinę, siarkowodór, dwusiarczek węgla, tiofen i merkaptany.

Smoła brunatna ma ciężar właściwy 0,82—0,95, jest koloru żółtobrunatnego w najrozmaitszych odcieniach i w zwykłej temperaturze posiada konsystencyę masła. Stopiona, fluoryzuje ciemno-zielono. Poddana destylacyi, wydaje smoła brunatna około 30% oleju surowego lekkiego (ciężar wł. 0,85—0,86), 64% masy parafinowej (c. wł. 0,86—0,87), 2% czerwonych preduktów (c. wł. 0,9), 2% koksu i 2% gazów.

Olej surowy lekki, przez powtórną destylacyę i odpowiednie oczyszczenie daje benzynę i olej solarowy, używane jako materyały do oświetlenia i olej parafinowy, dający się zużytkować do wyrobu parafiny.

Z masy parafinowej, przez wytłoczenie otrzymuje się oleje, które rozdziela się na oleje o niższych i wyższych punktach wrzenia i pozostałość, która jest parafiną, podlegającą jeszcze oczyszczeniu od resztek olejowych, substancyi barwnikowych i domieszek mechanicznych.

P a r a f i n a przedstawia masę krystaliczną, podobną do wosku, przejrzystą i nielepiącą się. Jest bez smaku i zapachu, łatwo rozpuszczalna w eterze, benzynie i siarczku węgla. Ciężar wł. parafiny wynosi 0,91, punkt wrzenia 350—400° C.

Parafina wrąca poniżej 50° nosi nazwę parafiny miękkiej, używanej do nasycania drewienek do fabrykacyi zapałek i wogóle do impregnowania drzewa. Parafina wrąca powyżej 50° ma zastosowanie przeważnie do fabrykacyi świec.

Sucha destylacya węgla brunatnego rozwinęła się najwięcej w Niemczech.

Sucha destylacya łupków bitumicznych.

Podobnie, jak z węgla brunatnego, najważniejszym produktem otrzymywanym przez suchą destylacyę łupków bitumicznych, jest smoła, przerabiana na parafinę i oleje do oświetlenia i na smary. Najwięcej fabryk w tym kierunku powstało w Szkocyi.

Sucha destylacya węgla kamiennego.

Sucha destylacya węgla kamiennego ma największe zastosowanie do wyrobu gazu oświetlającego i koksu. Kolebką gazu oświetlającego jest Anglia, gdzie w r. 1659 Shirley odkrył źródło gazów palnych w Wigau w Lancashire, a Lowther opisał wybuch palącego się gazu w pewnej studni, co skłoniło dr. Claytona w r. 1739 po bliższym zbadaniu do oświadczenia, że powyższe zjawiska miały stanowczy związek z węglem kamiennym i popchnęło go do przedsięwzięcia prób sztucznego otrzymania z węgla gazu palnego. Próby te najzupełniej powiodły się i z retorty napełnionej węglem i ogrzewanej na zewnątrz otrzymywano gaz, który zapalony, płonął świecącym płomieniem. Eksperyment ten powtarzano w Anglii przez cały szereg lat wyłącznie w celach naukowych, aż w r. 1786 lord Dundonald użył po raz pierwszy produktów gazowych powstałych podczas koksowania węgla w naczyniach przenośnych do iluminacyi i ogni sztucznych w swej rezydencyi Culrass-Abbey. Właściwym ojcem gazownictwa jest Wiliam Murdach, który po raz pierwszy zastosował gaz oświetlający z węgla kamiennego do celów praktycznych, produkując go w dużych żelaznych retortach na większą skalę, dla oświetlenia miejscowości Soho w r. 1803 i przędzalni mechanicznej Philippa i Lee w r. 1805. W tymże roku zaprowadzono oświetlenie gazowe w przędzalni Henryka Lodgego w Halifaksie, pod kierunkiem ucznia Murdocha, Clegga, i od tego czasu datuje się ciągły i z roku na rok wzrastający rozwój produkcyi gazu oświetlającego z węgla kamiennego. W przeciągu stosunkowo krótkiego czasu bardzo wiele większych miast w Europie zaprowadziło u siebie oświetlenie gazowe, a w r. 1856 otrzymała je i Warszawa.

O olbrzymim rozwoju gazownictwa, nie powstrzymanym nawet przez również bardzo rozwijające się oświetlenie elektryczne, świadczy ilość spotrzebowanego węgla, w samych Niemczech wynosząca w r. 1904/5 około $5^1/_2$ miliona ton.

W Polsce, pominąwszy zabór pruski, gazownictwo rozwinęło się bardzo słabo i obejmuje oprócz Warszawy, Łodzi, Lwowa i Krakowa, po kilka miast prowincyonalnych w Królestwie i Galicyi.

W ę g l e g a z o w e. Do wyrobu gazu oświetlającego używa się tylko niektórych gatunków węgla kamiennego, noszących ogólne miano węgli gazowych. Jak sama nazwa wskazuje, są to takie węgle, które w pierwszym rzędzie wydają podczas suchej destylacyi stosunkowo duże ilości

produktów gazowych, do czego najważniejszym warunkiem jest ilościowa zawartość w węglu t. zw. wodoru rozporządzalnego. Wodorem rozporządzalnym nazywamy tę ilość wodoru, jaka pozostaje po odciągnięciu od całkowitej ilości wodoru, zawartego w węglu, tej ilości, jaka jest potrzebna dla związania się z obecnym w węglu tlenem na wodę. Wodór ten wraz z węglem, azotem, siarką i t. d., tworzy cały szereg połączeń uwarunkowanych wysokością temperatury, w jakiej odbywa się sucha destylacya węgla i najrozmaitszymi warunkami technicznymi związanymi z fabrykacyą gazu oświetlającego.

W ten sposób tworzy się w rezultacie mieszanina złożona głównie z wodoru H_2, metanu CH_4, etylenu C_2H_4, tlenku węgla CO, bezwodnika węglowego CO_2 i benzolu C_6H_6. Inne tworzące się przytem związki organiczne, jak homologony benzolu, naftalina i homologony, atracen, ulegają w razie oziębienia kondensacyi i tworzą smołę. Pozostałość w retorcie, złożona głównie z węgla, obok niewielkich ilości tlenu, wodoru i zanieczyszczeń mineralnych, tworzy koks, ktorego ilość i jakość stoi w ścisłej zależności od gatunków węgla i od warunków związanych z procesem suchej destylacyi.

Obok powyższych produktów tworzy się jeszcze połączenia zawierające gaz, jak amoniak NH_3, cyan HCN, siarkowodór H_2S i siarczek węgla CS_2, z których dwa pierwsze odgrywają bardzo ważną rolę w fabrykacyi produktów ubocznych w gazowniach i koksowniach.

P r o c e s s u c h e j d e s t y l a c y i w r e t o r c i e, zamkniętej dla dostępu powietrza atmosferycznego, przedstawia się w ten sposób, że w pierwszej chwili występuje węglowodór nasycony: metan CH_4, który jednak pod działaniem wysokich temperatur przechodzi częściowo w węglowodory coraz mniej nasycone, dochodząc do acetylenu C_2H_2, który znów pod wpływem jeszcze wyższych temperatur polimeryzuje się, przechodząc w benzol C_6H_6 i homologony. W dalszym ciągu wraz z wrostem temperatury wytwarza się naftalina $C_{10}H_8$, a następnie jeszcze więcej wytrzymałe na wysokie temperatury ciała, jak antracen $C_{14}H_{10}$, chryzen $C_{18}H_{12}$ i t. d. Tak więc widzimy, że pod działaniem coraz wyższych temperatur, produkty rozkładu w razie pozbywania się coraz większej ilości wodoru, zbliżają się coraz więcej do samego węgla, aby w końcu w miejscach zetknięcia się z rozpalonemi ścianami retort uledz ostatecznemu rozkładowi na wodór i węgiel, występujący w postaci tak zw. grafitu retortowego, osadzającego się w retortach. Zależnie od jakości i ilości wrzuconego węgla do retorty, od czasu przeznaczonego dla suchej destylacyi, od pierwotnej temperatury w retorcie, od sposobu rozłożenia węgla w retorcie, następnie od tego czy gazy i pary będą natychmiast wyprowadzone z retorty, a więc w ciśnieniu 0 mm, czy też wyjście gazów i par z retort odbędzie się powoli, a więc pod działaniem przez jakiś czas wysokich temperatur, otrzymamy mieszaninę gazów, w których te lub inne węglowodory wystąpią w większej ilości, i z jednej strony gaz oświetlający będzie raz uboższy, raz bogatszy w węglowodory ciężkie, metan lub wodór, a z drugiej strony i ilość gazu wyprodukowanego z tej samej ilości tego samego węgla nie będzie stałą.

W y d a j n o ś ć w ę g l a g a z o w e g o g ó r n o s z l ą s k i e g o. Przeciętnie ze 100 kg węgla górnoszląskiego, przeważnie używanego w gazowniach polskich, otrzymujemy mniej więcej: gazu 29,5m³, koksu 66 kg, smoły 5 kg, wody amoniakalnej 9,5.

Skład gazu oświetlającego. Gaz oświetlający, otrzymywany w Warszawie, wykazywał w ciągu ostatnich lat 12-tu, następujący skład objętościowy, oznaczony przez Bronisława Znatowicza w laboratoryum Inspekcyi oświetlenia gazowego miasta Warszawy:

	CO_2	O	CO	C_6H_6	C_2H_4*)	H	CH_4	N
od	2,34	0,23	10,35	1,38	0,84	40,50	19,46	0,98
do	4,56	1,61	14,91	3,36	4,48	60,78	26,07	5,07

Granice zdolności wybuchowej mieszaniny gazu oświetlającego z powietrzem, według kalendarza gazowego Schaare, zależne zresztą, jak i wszelkie inne własności fizyczne od składu chemicznego gazu, mieszczą się dla rury o średnicy 19 mm pomiędzy 7,9 i 19,1% zawartości gazu.

Wymienione powyżej składniki gazu oświetlającego dzielimy na 3 grupy:

1) składniki, dające światło i będące główną podstawą gazu oświetlającego: ciężkie węglowodory, jak etylen, benzol i homologony.
2) składniki, dające tylko ciepło bez światła, odgrywające główną rolę w gazie ogrzewalnym i roztwarzające niejako składniki światłodajne, jak wodór, metan, tlenek węgla.
3) składniki zanieczyszczające gaz, jak bezwodnik weglowy, azot, amoniak, siarkowodór, cyanowodór, siarczek węgla.

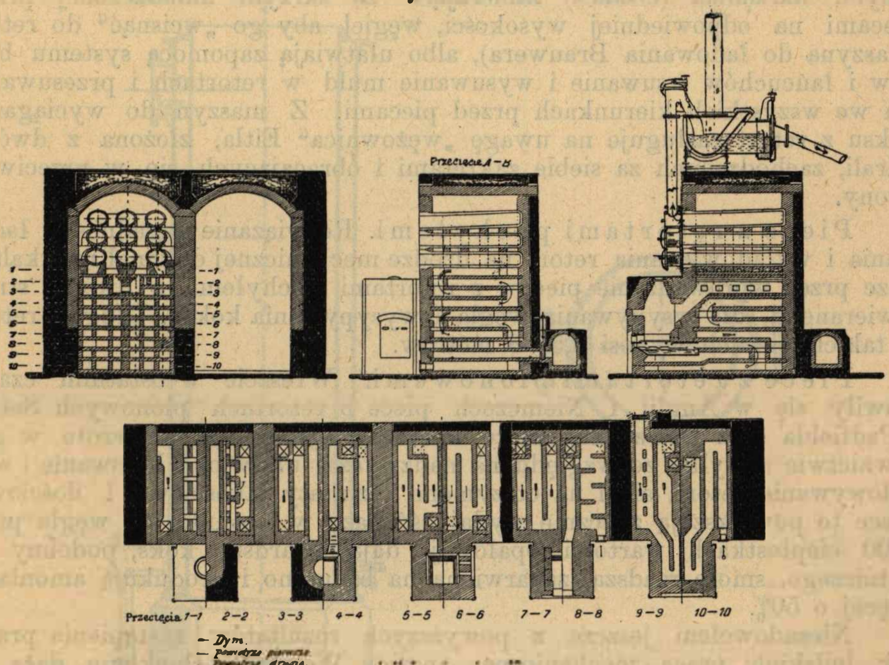
Jak z powyższego widać, najważniejszą część składową w gazie oświetlającym stanowią węglowodory ciężkie, od ilości których zależeć będzie siła światła gazu i dlatego w gazowni racyonalnie prowadzonej, chemik zwróci szczególną uwagę na tę okoliczność, aby w gazie utrzymać jak najwięcej par benzolu. W niektórych gazowniach, gdzie obowiązuje przepis ze strony władz miejskich, wymagający stosunkowo wysokiej siły światła dla zwyczajnych płomieni gazowych, zasilają gaz drogą sztuczną w ciężkie węglowodory, albo wprowadzając do gazu przed wejściem do przewodów ulicznych benzol, albo dodając do zwyczajnego węgla gazowego domieszkę węgla bogatego w „wolny wodór", jak np. angielskiego Bogheadu, Cannelwęgla lub węgla czeskiego (karboryzowanie gazu). Wobec jednak coraz większego rozpowszechniania się oświetlenia gazożarowego, wzmacnianie siły światła w gazie oświetlającym, staje się coraz więcej zbytecznym; ważnem jest natomiast utrzymanie wartości opałowej w gazie nie niżej 5000 ciepłostek.

Fabrykacya gazu węglowego. Retorty. Do wyrobu gazu oświetlającego i związanych z nim ubocznych produktów używa się retort z glinki ogniotrwałej (szamotowych) wytrzymałych na bardzo wysokie temperatury o przecięciu przeważnie owalnym według niemieckich norm: 380 mm na 525 mm, 315/525 mm, 380/470 lub 350/430 mm i długości od 2,5—3 m. Retorty te umieszcza się po kilka do kilkunastu w jednym piecu w ten sposób, że brzeg otworu retorty spoczywa w zewnętrznej ścianie pieca; cały zaś korpus retorty znajduje się w głębi pieca w kierunku poziomym. Do brzegu retorty przyśrubowuje się część żelazną, wystającą na zewnątrz pieca, t. zw. głowicę retortową, zaopatrzoną

*) Pod nazwą C_2H_4 należy rozumieć nie tylko etylen, ale całą sumę węglowodorów ciężkich, nie ulegających nitrowaniu, zapomocą którego właśnie będą wydzielone węglowodory szeregu benzolowego.

w drzwiczki, zamykające się hermetycznie zapomocą tak zwanego zamknięcia Mortona i w odgałęzienie rurowe z mufą, dla odprowadzenia wywiązujących się w retorcie par i gazów. Najprostszym typem pieca retortowego jest, rzadko już dziś używany, zwyczajny piec rusztowy, w którym na rusztach spala się cienka warstwa koksu, a płomienie i gazy spalenia obejmują retorty, ogrzewając je. Piece te pracują bardzo nieekonomicznie, zużywając z jednej strony stosunkowo olbrzymie ilości materyału opałowego, a z drugiej nie dając należycie wysokiej temperatury destylacyjnej. O wiele lepsze są piece półgeneratorowe. Są to piece również zaopatrzone w ruszta, na których spoczywa gruba warstwa koksu, z drzwiczkami hermetycznie zamykającemi się. Dopływ powietrza do ogniska w tych piecach odbywa się dwoma drogami, zapomocą kanałów, z otworami zaopa-

Ryc. 144.



Piec generatorowy z generatorami na przodzie i retortami poziomemi.

trzonymi w zasuwy do regulowania, umieszczonych w tylnej ścianie pieca. Kanały te przechodzą się pomiędzy przewodami dymowymi, zmuszając powietrze do odbycia długiej drogi i ogrzewania się, zanim dosięgnie do materyału opałowego, raz pod rusztami, gdzie spala koks na CO_2, który jednak przechodząc przez grubą warstwę koksu odtlenia się na CO, a drugi raz w górnej części ogniska ponad materyałem opałowym, gdzie CO spala na CO_2. Najlepsze rezultaty otrzymuje się w **piecach generatorowych**, gdzie gaz dostaje się kanałami pod dolne retorty i tam następuje drugie spalenie zapomocą ogrzanego powietrza, jak to jest uwidocznione na ryc. 144.

Dopływ powietrza w piecach generatorowych daje się regulować nadzwyczaj dokładnie, tak że unika się nadmiaru powietrza, niespalonego

tlenku węgla, co w obydwu przypadkach oddziaływa niekorzystnie na utrzymanie wysokiej temperatury; doprowadza się ilość zużywanego podpału do minimum nie przenoszące 12—15 kg koksu na 100 kg węgla destylowanego. Stosunek podpału do węgla w półgeneratorach i piecach rusztowych przedstawia się o wiele niekorzystniej, gdyż wynosi dla pierwszych 15—20%, a dla drugich i więcej.

Ładowanie i wyładowywanie retort. Ładowanie węgla do retort w piecach powyższych, jako też wyciąganie koksu po dokonanej destylacyi odbywa się albo ręcznie za pomocą łopat (szufli), lub za pomocą niecek, zwanych z niemiecka muldami (t. j. naczyń żelaznych kształtu rynny, obejmujących cały ładunek węgla i wsuwanych do retort) i haków, albo zapomocą urządzeń mechanicznych. Te ostatnie naśladują w ładowaniu pracę ręczną i albo poruszają zapomocą silnic parowych lub elektrycznych narzędzia (ciskacz) zabierające ze skrzyni umieszczonej przed piecami na odpowiedniej wysokości, węgiel, aby go „wcisnąć“ do retort (maszyna do ładowania Brauwera), albo ułatwiają zapomocą systemu bloków i łańcuchów wsuwanie i wysuwanie muld w retortach i przesuwanie ich we wszystkich kierunkach przed piecami. Z maszyn do wyciągania koksu z retort zasługuje na uwagę „wężownica“ Eitla, złożona z dwóch spirali, zachodzących za siebie zakrętami i obracających się w przeciwne strony.

Piece z retortami pochyłemi. Rozwiązanie zagadnienia ładowania i wyładowywania retort na drodze mechanicznej dokonał radykalnie Coze przez wprowadzenie pieców z retortami pochyłemi, z dwóch stron otwieranemi, dla wsypywania węgla i wysypywania koksu. Długość retort w takich piecach wynosi 3,5—6 metrów.

Piece z retortami pionowemi. Wreszcie w ostatnim czasie zjawiły się w Anglii i Niemczech piece o retortach pionowych Settla i Padfielda oraz Dessauskie, które dokonały ogromnego przewrotu w gazownictwie nietylko ze względu na nadzwyczaj ułatwione ładowanie i wyładowywanie retort, ale i na otrzymane rezultaty jakościowe i ilościowe. Piece te powiększają znacznie wydajność gazu w stosunku do węgla przy 5000 ciepłostkach wartości opałowej, dają twardszy koks, podobny do hutniczego, smołę rzadszą, zabarwioną na brunatno i produkują amoniaku więcej o 50%.

Niezadowoleni jeszcze z powyższych rezultatów zastąpienia pracy rąk ludzkich pracą mechaniczną, anglicy Woodall i Duckham, dążą do automatycznego wykonywania wszystkich czynności związanych z destylacyą węgla, a więc otwieranie i zamykanie, ładowanie i wyładowywanie retort, gaszenie koksu i t. d. ma się odbywać wyłącznie drogą mechaniczną bez udziału rąk ludzkich.

Jednorazowy ładunek w retorcie poziomej, wynosi stosownie do rozmiarów retorty 150—200 kg węgla. Czas potrzebny dla przedestylowania węgla wynosi 4—5 godzin. Temperatura pieca generatorowego dochodzi do 1400° C. Temperatura retort w końcu destylacyi wynosi około 1000° C. Wydajność jednej retorty w ciągu 24 godzin w razie ładunku 146 kg powtórzonym 6 razy na dobę, wynosiła w gazowni łódzkiej z węgla górnoszląskiego 240 m³.

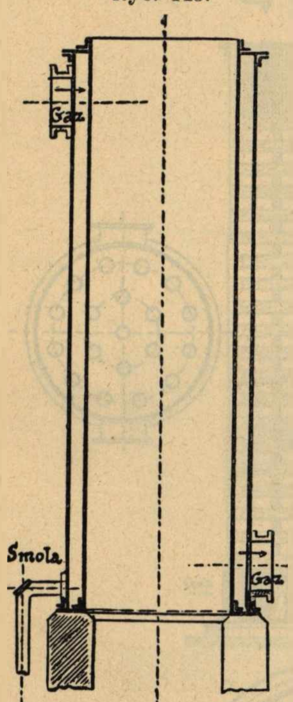
Odbieralnik. Wytwarzane w retortach produkty lotne przedostają się rurami *r* (ryc. 144) do odbieralnika *o*, gdzie przechodzą przez 25—50 mm warstwę skondensowanej smoły i wody amoniakalnej, wsku-

tek czego następuje w większej części skroplenie pary, która przez rurę *s* zostaje odprowadzona do zbiorników dla produktów płynnych; reszta zaś pary i gaz przechodzą rurą *g* do chłodników.

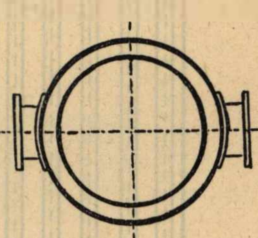
Chłodniki (kondensatory) są to aparaty służące do zagęszczenia przez oziębienie prawie całkowitej ilości smoły zawartej w surowym gazie. Oziębienie może być dokonane zapomocą powietrza, albo równocześnie zapomocą powietrza i wody; rozróżniamy chłodniki powietrzne i wodne.

Chłodniki powietrzne (ryc. 145) składają się z dwóch współśrodkowych cylindrów blaszanych, których odległość od siebie nie powinna przenosić 75—1000 mm. Część wewnętrzna, pomiędzy ścianami obydwóch cylindrów służy do przeprowadzenia gazu; zewnętrzna zaś powierz-

Ryc. 145.



Ryc. 146.



Chłodnik powietrzny.

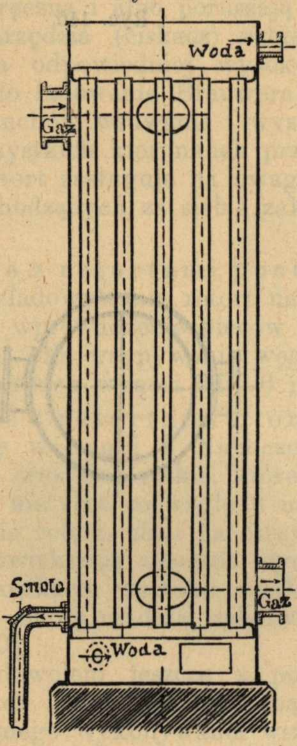
chnia zewnętrznego cylindra i wewnętrzna wewnętrznego tworzą powierzchnie oziębialne. Środek wolny wewnętrznego cylindra działa jak komin i dlatego wyższe kondensatory chłodzą szybciej od niższych.

Chłodniki wodne (ryc. 147) są to cylindry z blachy żelaznej z pewną ilością rur, przez które przepływa stale zimna woda. Pomiędzy rurami przechodzi gaz. Jest to oziębianie podwójne: zapomocą powietrza oddziaływującego na powierzchnię wewnętrzną cylindra i zapomocą wody. Wraz z wydzieleniem smoły i wody amoniakalnej, przechodzi do smoły naftalina, toluol i część benzolu. Jest to rzeczą ważną, aby wszystka naftalina przeszła do smoły, a benzol jako pożądany składnik światłodajny w jak największej ilości pozostał w gazie. Osiąga się to częściowo przez

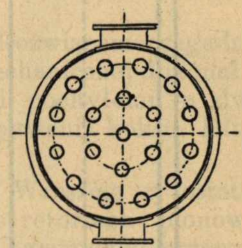
powolne oziębianie z temperatury wchodowej do chłodników 70—90° C do temperatury nie niższej od 12° C. Nagłe i szybkie oziębienie gazu może wydzielić naftalinę w postaci zawieszonej mgły w gazie i wraz z gazem przedostać się do dalszych aparatów a nawet przewodów miejskich, co może wywołać zatkania.

Odsmalacz. Dla oddzielenia ostatnich resztek smoły, pozostałych w gazie po opuszczeniu chłodników, używa się odsmalacza Pelouza i Audouina, zwanego także Pelouzem. Aparat ten przedstawia się jako dzwon o dnie płaskiem i ścianach płaskich, złożonych z dwóch par blach, z których jedna z każdej pary ma niezliczoną ilość dziureczek, ułożonych

Ryc. 147.



Ryc. 148.



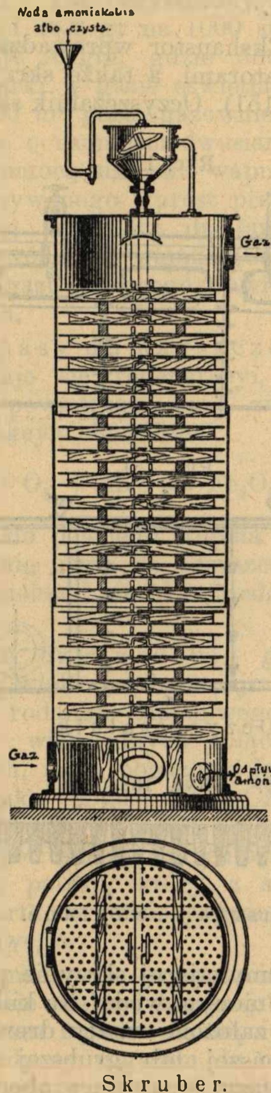
Chłodnik wodny.

w rzędy o średnicy $1^1/_2$ mm, druga zaś z każdej pary, naprzeciwko rzędów dziureczek, przedstawia gładką ścianę i większe otworki dla przepuszczenia gazu ma umieszczone naprzeciwko gładkich części blachy pierwszej. Gaz z resztkami pary smoły dostaje się potem do wnętrza dzwonu i przeciska się przez podziurkowane ściany, uderzając o całe ścianki drugich blach, wskutek czego następuje skroplenie par i spłynięcie smoły po ścianach odsmalacza.

Skrubery. Gaz uwolniony od pary, smoły, przedostaje się teraz do tak zwanych skruberów (ryc. 149) t. j. aparatów służących do uwolnienia gazu od amoniaku. Są to olbrzymie stojące kotły z blachy żelaznej, we wnętrzu których umieszczono po kilkanaście den dziurkowanych.

Do kotłów tych wprowadza się woda amoniakalna i czysta w postaci deszczu, który rozdziela się, przechodząc przez cały szereg den dziurkowanych. Deszcz taki wchłania w siebie amoniak, a z nim w części siarkowodór i bezwodnik węglowy, jako takie i w postaci soli amonowych. Zwykle przeprowadza się gaz najprzód przez szereg skruberów zasilanych

Ryc. 149.



Skruber.

wodą amoniakalną, a w końcu dla pochłonięcia ostatnich śladów amoniaku przez skrubery z wodą czystą.

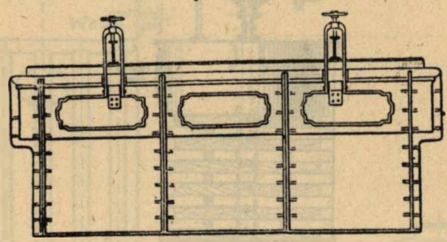
Zamiast skruberów, używane są płóczki, w których umieszczone są przyrządy obrotowe dla wytworzenia jak największej powierzchni chłonącej wodę i dla jak największego rozdzielenia gazu.

Gaz po opuszczeniu skruberów może zawierać najwyżej 1 gr NH_3 na 1000 st^3 ang. według przepisów miejskich w Warszawie.

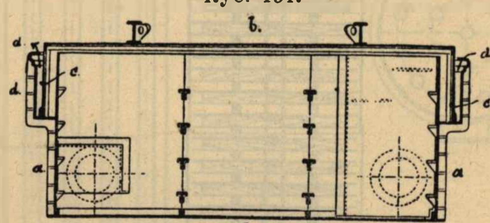
Ekshaustor. Do dalszych aparatów gaz przerzucany bywa zapomocą ekshaustora, którego cel polega na zredukowaniu ciśnienia w retorcie do zera i w ten sposób zapobieżeniu dłuższemu zetknięciu się świeżo wytworzonego gazy, z rozpalonymi węglami i ściankami retort a z tym i rozkładu ciężkich węglowodorów. Równocześnie zwiększa się zapomocą ekshaustora wydajność węgla.

Oczyszczalniki. Ekshaustor wprowadza gaz do aparatów, zwanych oczyszczalnikami, epuratorami, a także skrzyniami dla oczyszczania go od siarkowodoru (ryc. 150, 151). Oczyszczalnik składa się ze skrzyni z lane-

Ryc. 150.



Ryc. 151.



Oczyszczalnik.

Ryc. 152.



Ruszta drewniane.

go żelaza *a* i pokrywy *b*, zamykającej skrzynie przez zanurzenie bocznych ścianek *c* w korycie *d*, napełnionym wodą. Na kilku wysokościach w skrzyni w równych odstępach są założone ruszty drewniane (ryc. 152), na których rozmieszcza się w cieńszej lub grubszej warstwie (zwykle około 20cm) masę do czyszczenia gazu, stanowiącą obecnie powszechnie używaną rudę łąkową (darniową). Gaz dostaje się zwykle do dolnej części oczyszczalnika, przeciska się przez szczeliny w rusztach drewnianych i warstwy masy i wychodzi górną częścią, aby przejść przez 3 takie same oczyszczalniki.

Działanie rudy darniowej na H_2S w gazie tłomaczy się następującem równaniem chemicznem:

$$Fe_2O_3.H_2O + 3H_2S = Fe_2S_3 + 4H_2O.$$

Po opuszczeniu trzeciego oczyszczalnika, gaz nie powinien zabarwiać papierków ołowianych (papierki namoczone w roztworze octanu ołowiu—cukru ołowianego) na ciemno. W przypadku przeciwnym należy oczyszczalnik pierwszy rozłączyć zapomocą odpowiedniej manipulacyi z zasuwami i masę zużytą zastąpić świeżą, poczem oczyszczalnik № 1 przestawia się na № 4, czyli ostatni. Tak oczyszczony od siarki gaz nie powinien jej zawierać więcej ponad 16,2 gr na 1000 st^3 ang. według normy określonej w Warszawie. W Anglii, gdzie obowiązują nadzwyczaj surowe przepisy o zawartości siarki w gazie oświetlającym, normujące jej ilość na najwyżej 45,76 gr na 100 m^3 gazu, gazownie nie zależnie od oczyszczania od H_2S, starają się także o usunięcie dwusiarczku węgla CS_2 z gazu. Dokonywują tego albo zapomocą siarczku wapnia CaS_2, pochłaniającego znaczne ilości CS_2, i otrzymywanego wprost przez działanie siarkowodoru na wapno, albo jeszcze lepiej zapomocą działania siarkowodoru na wapno, albo jeszcze lepiej siarkowodzianu wapnia (CaOHSH), wytwarzanego przez domieszkę powietrza do gazu surowego, zawierającego H_2S przed oczyszczeniem zapomocą wapna.

R e g e n e r a c y a m a s y d o c z y s z c z e n i a g a z u. Wyjęta z oczyszczalników masa poddaje się regeneracyi, t. j. miesza się ją zapomocą podrzucania łopatami z powietrzem przy zwilżaniu wodą; wskutek tego zachodzi następująca reakcya chemiczna:

$$Fe_2S_3 + O_3 + H_2O = Fe_2O_3 . H_2O + S_3.$$

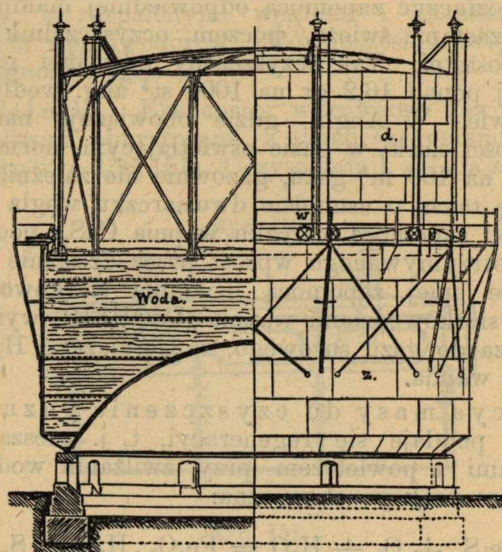
Masa zatem wraca do pewnego stopnia do pierwotnego stanu i może być jeszcze niejednokrotnie użytą do oczyszczania gazu. Masa, w której ilość pochłoniętej i wydzielonej siarki wzrosła do 50%, staje się niezdatną do daszego użytku.

S k ł a d m a s y d o c z y s z c z e n i a g a z u. Masa zawiera oprócz siarki i wodzianu żelaza, większą lub mniejszą ilość (do 10%) żelazicyanków (błękit berliński) obok rodanku amonowego, siarczku amonu, siarczanu amonu, węglanu amonu i wielu innych połączeń. Ze względu na zawartość związków cyanowych, masa pogazowa jest cennym materyałem dla fabrykacyi żółtego cyanku potasu $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$, z którego można otrzymać cyanek potasu KCN i błękit berliński vel paryski $Fe_3(FeCy_6)_3$. Żelazocyanek potasowy pod działaniem chloru przechodzi w sól czerwoną $K_3Fe(CN)_6$—żelazicyanek potasu, który z solami żelaznemi daje błękit Turnbulla. Siarka zawarta w masie pogazowej może być wyzyskaną do fabrykacyi kwasu siarkowego.

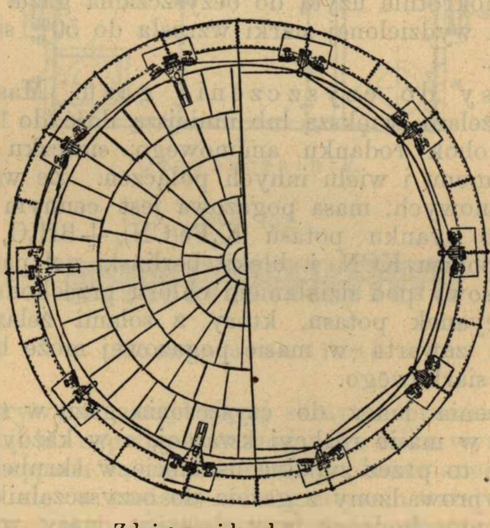
Dla wzbogacenia masy do czyszczenia gazu w żelazicyanki ważne jest przestrzeganie w masie reakcyi kwaśnej, a w każdym razie nie alkalicznej. Osiąga się to przez zupełne usunięcie w skruberach z gazu amoniaku. Amoniak, wprowadzony z gazem do oczyszczalników tworzy żelazicyanek amonowy, przechodzący przy zlewaniu masy wodą do roztworu wodnego. Z drugiej strony jednak kwaśna reakcya masy, mogąca powstać z wolnego kw. siarkowego, nie zawsze jest pożądana ze względu na dobroć gazu, do którego mogą się przedostać większe ilości bezwodnika węglowego, wywiązanego w oczyszczalnikach pod działaniem H_2SO_4 na $(NH_4)_2CO_3$

Po wyjściu z oczyszczalników, gaz przepuszcza się przez gazomierze dla wymierzenia produkcyi, a stamtąd do zbiorników gazu, zwanych także gazometrami.

Ryc. 153.



Ryc. 154.



Zbiornik do gazu.

Zbiorniki do gazu. Zbiorniki do gazu (ryc. 153 i 154) składają się z basenu murowanego, albo żelaznego napełnionego wodą, w którem pływa dzwon z blachy żelaznej *d*, posuwający się zapomocą wodzideł, złożonych z rolek i szyn. O ile zbiornik napełnia się gazem, dzwon opada,

zaznaczając każdochwilową zawartość gazu wskazówką połączoną z dzwonem na odpowiedniej skali umieszczonej w gazometrze.

Ze zbiorników przechodzi gaz do sieci rur miejskich przez tak zwany regulotor miejski, którego celem jest z jednej strony zmniejszenie ciśnienia w przewodach miejskich, powstałego pod wpływem ciężaru dzwonu w zbiorniku i zastosowanie go w związku z porą dnia i roku do większej lub mniejszej konsumpcyi, a z drugiej strony ujednostajnienie ciśnienia, które pod wpływem działania ekshaustora, tarcia rolek w zbiornikach, naporu wiatrów na nieobmurowane gazometry i t. d., ulegałoby ciągłym wahaniom i przenosiłoby się na światło w całem mieście.

Oprócz powyżej wyliczonych aparatów, używane są w większych gazowniach jeszcze płóczki dla wydzielenia gazu cyanu i naftaliny.

O c z y s z c z a n i e g a z u o d c y a n u. Badaniami nad cyanem zajmował się Knoblauch, który znalazł w 100 m^3 kolońskiego gazu surowego 0,17—0,17 kg HCN = 0,15% objętościowych pary kw. pruskiego, co odpowiada 0,45—0,5 kg $K_4Fe(CN)_6$, albo na 1000 kg przedestylowanego węgla 64 żelazicyanku potasowego. Wprawdzie masa do czyszczenia gazu zatrzymuje cyan w postaci żelazicyanków, jest to jednak tylko część całkowitej ilości cyanu zawartego w gazie, gdyż pewna ilość cyanu przechodzi w połączenia rodanowe, reszta zaś pozostaje w gazie niezmieniona. Dla wydzielenia cyanu, wprowadza dr. Bueb gaz surowy po opuszczeniu odsmalacza do płóczki mieszadłem obrotowem, w której przepływa w kierunku odwrotnym do prądu gazu, skoncentrowany roztwór siarczanu żelaza (kopervasu zielonego). Siarczan żelaza styka się w pierwszej chwili z gazem pozbawionym już cyanu, zawierającym jednak jeszcze amoniak i siarkowodór. Pod działaniem tych dwóch związków tworzą się z siarczanu żelaza osad siarczku żelaza i roztwór siarczanu amonowego. Mieszanina owa wraz z zawartym w gazie cyankiem amonu tworzy nierozpuszczalną sól podwójną żelazocyanku z cyankiem amonu o wzorze $2NH_4CN \cdot Fe(CN)_2$, przyczem może wystąpić w niewielkiej ilości żelazocyanek amonowy $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ w wodzie rozpuszczalny. Otrzymany w ten sposób szlam zawiera w sobie 12—13,5% CN i 6—7% NH_3. Amoniak uzyskujemy z tej mieszaniny, przepuszczając przez nią parę; pozostałość zaś poddajemy działaniu prasy, wskutek czego wyciska się roztwór siarczanu amonowego, a powstaje placek zawierający około 30% cyanu i mający wartość wielką dla fabryk cyanowych. Bueb otrzymuje w powyższy sposób 5,3 g żółtego cyanku potasu na 1 m^3 gazu produkowanego z węgla górnoszląskiego.

O c z y s z c z a n i e g a z u o d n a f t a l i n y. Pomimo najlepiej urządzonej kondensacyi, gazownia nie zawsze jest zabezpieczona od zjawienia się naftaliny w przewodach gazowych. Ażeby doprowadzić ilość jej w gazie do minimum, trzebaby gaz wyziębiać do temperatury o wiele niższej od przepisanej, co jednak pozbawiałoby równocześnie drogocennego środka światłodajnego w gazie: benzolu i jeszcze niezawsze zabezpieczyłoby zupełnie od zatkań naftalinowych. Nawet w 0^0 C może 1 m^3 gazu zawierać jeszcze 0,14 g naftaliny, która natrafiwszy w przewodach rurowych na jeszcze niższą temperaturę, może wydzielić się w postaci stałej i wywołać przerwę w przepływie gazu. Zachodzą jeszcze i takie przypadki, że wydzielona w rurach naftalina, wskutek podniesienia się temperatury, sublimuje i nagle występują zatkania w innych miejscach. Zjawiska te, będące prawdziwą plagą w gazowniach, dadzą się porównać z zaspami śnieżnemi. Nie pozostaje nic innego, jak usunięcie zupełne naftaliny z gazu

w sposób inny niż przez kondensacyę. Dokonywa się tego przez wypłukanie gazu w oleju antracenowym, którego 100 g rozpuszcza 10—25 g naftaliny, stosownie do temperatury w której ten proces się odbywa. Najodpowiedniejszą temperaturą dla pochłaniania naftaliny jest 30—35° C, wskutek czego ustawia się poza płóczkami do naftaliny i cyanu jeszcze raz chłodniki.

Porządek aparatów w gazowniach, gdzie występują płóczki do naftaliny i cyanu, jest następujący: chłodniki powietrzne, ekshaustor, odsmalacz, płóczki do naftaliny i cyanu, chłodniki wodne, skrubery, oczyszczalniki.

Gdzie nie ma specyalnych płóczek do usuwania naftaliny wprowadza się do przewodów rurowych poza regulatorem miejskim ksylol, którego 100 g rozpuszcza w 0° C 21 g naftaliny. Wraz z obniżeniem się temperatury zagęszcza się ksylol, który jednak rozpuszcza równocześnie wydzielającą się naftalinę.

Gaz po opuszczeniu regulatora, dostaje się za pośrednictwem sieci rur miejskich do latarń ulicznych i do domów, gdzie bywa zużywany do oświetlania, ogrzewania i poruszania silnic. Oświetlenie gazowe rozróżniamy zwyczajne i żarowe.

Oświetlenie gazowe zwyczajne. Zwyczajnem nazywamy oświetlenie pochodzące z otwartych płomieni, z których zasługują na uwagę następujące główne typy: płomienie płaskie o najsłabszej sile światła, z palników szczelinowych; płomienie okrągłe, o wzmocnionej sile światła z palników Arganda, zaopatrzonych w szklane cylindry do regulowania przypływu powietrza i zasilanych gazem, wypływającym z 16—40 dziureczek o średnicy 0,8—1,25 mm, ułożonych w kółko; i płomienie z palników Siemensa, zasadniczo nie różniących się od palników Arganda, a zużywających tylko większą ilość gazu, przy wytwarzaniu znacznie większej siły światła.

Oświetlenie żarowe. Żarowem nazywamy oświetlenie, wywołane zapomocą płomieni nieświecących z palników Bunzena, rozżarzających tkaninę z bawełny, albo innego materyału, napojoną roztworem azotanu toru z dodatkiem 1% azotanu ceru i odpowiednio wypaloną, dającą tkaninę tlenków toru i ceru. Wynalazcą tego oświetlenia jest dr. Auer von Welsbach i jemu to zawdzięcza gazownictwo dzisiejszy swój olbrzymi rozwój, pomimo konkurencyi innych rodzajów oświetlenia. Palniki auerowskie mają tę zaletę, że zużywając stosunkowo bardzo małą ilość gazu, dają z koszulek (siatek) auerowskich (żarowych) olbrzymią siłę światła, dochodzącą w razie zużycia na godzinę 120 l. gazu, do 100 świec Hefnera. Jest to tak zwane zwyczajne światło żarowe.

Wzmocnione światło żarowe. Odróżniamy od powyższego wzmocnione światło żarowe, występujące pod rozmaitemi nazwami, jak światło Keitha, Milenium, Pharos, Selas i inne. Zasada otrzymania tych świateł polega na dopływie gazu do zwiększonych palników żarowych pod zwiększonem ciśnieniem, uzyskiwanem zapomocą napompowywania gazu, wzgl. mieszaniny gazu i powietrza do kompresorów. Rezultaty osiągane przez wzmocnione światło żarowe są jeszcze lepsze, niż ze zwyczajnego żarowego, a przykładem tego być może światło Milenium, które, według badań przeprowadzonych w laboratoryum Tow. gazowego w Dessau, w razie zużycia 1200 l. gazu na godzinę dało z początku siłę światła = 1500 świec Hefnera, a po 100 godzinach palenia się jeszcze 1064 świec Hefnera.

Koks występujący podczas fabrykacyi gazu oświetlającego, jako produkt uboczny, jest znakomitym materyałem opałowym, posiadającym tę zaletę, że podczas spalania się nie dymi. Jest on używany przez same gazownie do ogrzewania pieców retortowych, następnie idzie na rynek jako materyał opałowy do ogrzewania mieszkań, kuchni, ogrzewań centralnych, kuźni, pieców piekarskich i t. p. Ma on zastosowanie do fabrykacyi gazu wodnego, szczególniej tam, gdzie funkcyonują skombinowane gazownie węglowe i wodne. Do celów metalurgicznych koks gazowy nie nadaje się, gdyż jest za miękki.

Skład chemiczny koksu z węgla górnoszląskiego jest następujący:

	C	H	O	N	S	wody	popiołu	wartość opałowa
z kopalni królowej Ludwiki	86,4	0,5	0,8	1,2	1,0	3,7	6,4	7111
„ „ Niemcy	88,2	0,8	1,9	1,2	1,0	3,2	3,7	7265

Koks występuje także jako główny produkt suchej destylacyi w koksowniach.

Grafit retortowy. Jak już wyżej wspominaliśmy, pod działaniem wysokich temperatur ulegają wytwarzające się w retortach węglowodory ostatecznemu rozkładowi na wodór i węgiel, który osadza się na ścianach retort w postaci grafitu. Od czasu do czasu grafit ten musi być z retort usuwanym, aby nie zabierał miejsca dla węgla. Tworzy on zatem także uboczny produkt, mający zastosowanie w elektrotechnice.

Woda amoniakalna. Wytwarzająca się podczas suchej destylacyi węgla kamiennego, woda amoniakalna zawiera następujące składniki: węglan amonu $(NH_4)_2CO_3$, siarczek amonu $(NH_4)_2S$, siarkowodzian amonu NH_4SH, cyanek amonu NH_4CN, amoniak NH_3, siarczan amonu $(NH_4)_2SO_4$, siarczyn amonu $(NH_4)_2SO_3$, podsiarczyn amonu $(NH_4)_2SO_2$, chlorek amonu NH_4Cl, rodanek amonu NH_4SCN, żelazocyanek amonowy $(NH_4)_4Fe(CN)_6$, pirydynę C_5H_5N, zasady pirydynowe, fenole i substancye smołowe.

Woda amoniakalna jest cieczą barwy brudno-żółtej, zapachu siarkowodoru, o ciężarze właściwym nieco większym od wody; ze skruberów ma zwykle 1,5—3,0^0 Bé, co odpowiada mniej więcej 1—2$^1/_2$% NH_3.

Woda amoniakalna bywa najczęściej przerabianą w samych gazowniach i koksowniach na siarczan i amoniak.

Wyrób siarczanu amonu i amoniaku. W tym celu poddaje się wodę ogrzaniu aż do zagotowania albo w zwyczajnych kotłach (warnikach), albo w specyalnych aparatach, działających bez przerwy zapomocą pary, wskutek czego odparowują się wszystkie lotne związki amoniakalne. Dla rozłożenia reszty nielotnych związków amonowych, dodaje się do wody amoniakalnej wapna gaszonego, względnie mleka wapiennego. Wytworzone pary wraz z NH_3 wprowadza się do naczyń kamiennych, żelaznych lub drewnianych, wyłożonych ołowiem z kw. siarczanym o 60^0 Bé, odpowiadającym 78% czystego H_2SO_4. Gdy kwas siarkowy jest już prawie nasycony, wtenczas wydziela się sól stała, którą należy przenieść do suszarni dla wysuszenia i produkt może być oddany do użytku handlowego. Dla otrzymania amoniaku należy przeprowadzić pary z wody amoniakalnej przez płóczki z mlekiem wapiennem dla oczyszczenia od siarkowodoru i bezwodnika węglowego, następnie przez oziębiacz dla skroplenia i odprowadzenia wody i w końcu przez filtry z węglem drzewnym dla usunięcia związków organicznych. Tak oczyszczony gaz amoniakalny dostaje się

do pochłaniacza z wodą destylowaną, gdzie zostaje zagęszczony, stosownie do wymagań handlowych, do 16 lub 24° Bé, co odpowiada cięż. wł. 0,96 wzgl. 0,91, albo 10,2 wzgl. 25,2 procentowemu roztworowi wodnemu amoniaku.

Siarczan amonu ma olbrzymie zastosowanie w rolnictwie jako nawóz sztuczny. Amoniak w roztworze wodnym jest potrzebny do farbiarń, drukarń perkali, bielników, do fabrykacyi barwników, w lecznictwie i gospodarstwie domowem. Najsilniejszy roztwór amoniaku 35% odpowiadający 29—30° Bé albo 0,855 cięż. wł. może być użyty do maszyn dla fabrykacyi lodu sztucznego.

W o d a a m o n i a k a l n a s k o n c e n t r o w a n a. Zamiast amoniaku, wymagającego dużo zachodu przy oczyszczaniu, niektóre gazownie produkują tylko tak zw. skoncentrowaną wodę amoniakalną, którą się otrzymuje przez proste zagęszczenie par otrzymanych z warnika lub aparatów nieprzerwanie działających. Otrzymany produkt zawiera obok niewielkich ilości siarczku amonu i innych zanieczyszczeń od 15—25% NH_3. Używa się go głównie do fabrykacyi sody Solvayowskiej, a także znajduje zastosowanie w fabrykach chemicznych do otrzymywania soli amonowych.

Oprócz powyższych produktów amoniakalnych, zasługują jeszcze na uwagę następujące:

S a l m i a k, NH_4Cl, dający się otrzymać z wody gazowej w podobny sposób jak siarczan amonu, t. j. przez wprowadzenie par z wody amoniakalnej do kw. solnego o cięż. wł. 11 w naczyniach kamiennych. Otrzymany roztwór zawiera około 25% salmiaku, który po częściowem odparowaniu poddaje się krystalizacyi. Można także wytworzyć salmiak przez działanie kw. solnego wprost na zwyczajną, albo skoncentrowaną wodę amoniakalną, odparowanie i wykrystalizowanie. Produkt naturalnie nie będzie we wszystkich przypadkach jednakowej czystości, a najwięcej zanieczyszczonym będzie ze zwyczajnej wody gazowej i HCl. W handlu występuje salmiak w dwóch postaciach, jako sublimowany i krystaliczny. Pierwszego używa się do lutowania, drugiego do cynkowania, w fabrykacyi barwników, do wyrobu kitu żelaznego i do stosów galwanicznych.

W ę g l a n a m o n u występuje zwykle w handlu nie jako $(NH_4)_2CO_3$, lecz $NH_4HCO_3 + NH_4NH_2CO_2$, t. j. mieszanina węglanu amonowego kwaśnego z karbaminianem amonu. Daje się otrzymać przez ogrzewanie mieszaniny złożonej z 1 cz. siarczanu amonu i 2 cz. kredy w naczyniach żelaznych i odprowadzenie par węglanu amonowego do komór kamiennych, gdzie osadza się na ścianach. W Anglii otrzymują wprost z CO_2 i NH_3 węglan amonu kwaśny NH_4HCO_3. Węglan amonu ma zastosowanie w piekarniach zamiast drożdży, farbiarniach, do mycia wełny i jedwabiu, w lecznictwie i gospodarstwie domowem. Inne związki amonowe jak azotan amonu, rodanek amonu, fosforan amonu, chromian amonu i t. d. nie bywają produkowane na większą skalę w gazowniach, wobec czego bliżej nad nimi nie zastanawiamy się.

S m o ł a w ę g l o w a. Z produktów suchej destylacyi węgla kamiennego, powstaje jeszcze smoła węglowa. Zbiera się ona w gazowniach i koksowniach w cysternach murowanych albo betonowych urządzonych pod ziemią, gdzie z początku, po spłynięciu z rur połączonych z odbieralnikami, chłodnikami i odsmalaczami, jest pomieszana z wodą amoniakalną. Po chwili wskutek różnych ciężarów właściwych smoła opada na dół, a woda amoniakalna pozostaje na górze. Po takiem zróżnicowaniu się,

przepompowuje się smołę i wodę do osobnych cystern, w których smołę pozostawia się przez dłuższy czas w spoczynku dla oddzielenia się od resztek wody i usunięcia ostatniej. Smoła węglowa z retort poziomych przedstawia ciecz barwy czarnej, ciągnącą się, o cięż. wł. 1,1—1,25.

Produkt ten ma bardzo rozliczne zastosowanie i bywa używanym do smarowania dachów, krytych papą, murów, metali, drzewa, do wyrobu papy dachowej, jako materyał opałowy, do oświetlenia, do dezynfekcyi, do wyrobu asfaltu sztucznego i do wielu innych celów.

Smoła, poddana destylacyi cząsteczkowej, daje niezliczoną ilość związków bardzo cennych, z których najważniejsze są: benzol, toluol, ksylol, naftalina, antracen, kw. karbolowy, krezol i zasady pirydynowe. Pozostałość po oddestylowaniu smoły stanowi pak (smoła szewcka). Fabrykacya związków powyższych i ich pochodnych, stanowi oddzielny olbrzymi przemysł, o którym będzie mowa poniżej. Pak znajduje zastosowanie w fabrykacyi brykietów, rur asfaltowych, płyt chodnikowych, laków, papy dachowej i t. d.

Inne gazy oświetlające.

Gaz olejowy (tłuszczowy). Za materyał surowy do otrzymywania gazu olejowego służą oleje mineralne i ziemne w stanie surowym lub oczyszczonym, jak również wytworzone z nich podczas destylacyi odpadki. Używają także do destylacyi oleju parafinowego, będącego produktem ubocznym podczas fabrykacyi parafiny.

F a b r y k a c y a g a z u o l e j o w e g o. Cały proces otrzymywania gazu olejowego jest bardzo podobny do fabrykacyi gazu węglowego. Retort używa się z żelaza lanego, ogrzewanych najwyżej do 1000° C. Materyał użyty do destylacyi, umieszcza się w skrzyni blaszanej, ustawionej na piecu retortowym, w celu rozgrzania i uczynienia go łatwiej płynnym. Do retort dostaje się olej rurką o małej średnicy (najczęściej 19 mm), przyczem należy dopływ ten regulować, aby manometr poruszał się w granicach tylko 75—100 mm. Wytworzony gaz dostaje się przez odbieralnik do chłodników, w których musi być nadzwyczaj dokładnie oziębiony, aby uniknąć przeniesienia się śladów smoły do dalszych aparatów i przewodów rurowych. Następuje oczyszczanie w skruberze i oczyszczalnikach, skąd gaz bywa odprowadzony do zbiornika, takiego samego typu, jak dla gazu węglowego.

S k ł a d g a z u o l e j o w e g o. Gaz olejowy, według danych, pomieszczonych w kalendarzu gazowym Schaara, zawiera około 27% olej. wodoru, 40% metanu i 33% ciężkich węglowodorów. Oprócz tego może mieć niewielkie ilości tlenku węgla, tlenu, bezwodnika węglowego i azotu.

W ł a s n o ś c i g a z u o l e j o w e g o. Gaz olejowy, jak widać z powyższych składników, jest gazem ciężkim, o wysokiej sile światła. Ciężar właściwy jego chwieje się pomiędzy 0,6 i 0,82. Siła światła jest do $3^1/_2$ razy większą od siły światła gazu węglowego. Ażeby podczas spalenia się nie kopcił, musi być doprowadzony do palników pod słabem ciśnieniem, a same palniki powinny mieć bardzo wązkie otwory.

Z a s t o s o w a n i e g a z u o l e j o w e g o. Gazu olejowego używa do oświetlania w naszym kraju wiele fabryk, szczególniej w Łodzi i Toma-

szowie Rawskim. Niektóre cukrownie posiadają również własne gazownie olejowe. Bardzo rozpowszechnił się ten rodzaj gazu do oświetlania wagonów kolejowych albo sam, albo zmieszany z acetylenem. Do ostatniego celu gaz olejowy bywa zgęszczany do 10 atmosfer w specyalnych zbiornikach, skąd przeprowadza się go rurkami ołowianemi do naczyń, służących do napełniania zbiorników, umieszczanych pod wagonami. W zbiornikach znajduje się gaz pod ciśnieniem 6 atm., a do palników doprowadza się go po przejściu przez regulator, redukujący ciśnienie do minimum potrzebnego dla należytego palenia się.

Acetylen. Acetylen C_2H_2 otrzymał po raz pierwszy Wöhler około r. 1830, poddając działaniu bardzo wysokiej temperatury mieszaninę aljażu cynku i wapnia z węglem drzewnym. Zbadaniem dokładnem tego związku zajął się w r. 1862 Berthelot. Następnie pracowano nad wyszukaniem metody taniego otrzymywania węglika wapnia CaC_2, tak aby módz ją zużytkować w przemyśle i produkować CaC_2 na wielką skalę, dla wyrobu acetylenu. Jakoż, niezależnie od siebie, Wilson w Spray w Ameryce, i Moissan ogłosili w r. 1892 o otrzymaniu CaC_2 z mieszaniny z CaO i C w piecach elektrycznych w temperaturze 3000°. Odkrycia te były zrobione przypadkowo i stały się podwaliną dzisiejszego przemysłu węglika wapnia.

W ę g l i k w a p n i a. Fabrycznie wytwarza się CaC_2 w piecach elektrycznych, peryodycznie, albo nieprzerwalnie działających, przez stapianie wapna palonego z koksem w temperaturze 2800—3000°, —według następującego równania chemicznego:

$$CaO + 3C = CaC_2 + CO.$$

Otrzymany węglik wapnia tworzy masę szarą krystaliczną, o połysku metalicznym, która pod działaniem wody przechodzi w acetylen i wodzian wapnia:

$$CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2.$$

Teoretyczna wydajność karbidu (węgliku wapnia) wynosi na 1 kg w 0° i 760 mm ciśnienia barom. 348,8 l acetylenu. W rzeczywistości karbid handlowy wydaje tylko 290—300 litrów C_2H_2, co się tłomaczy zanieczyszczeniami materyału handlowego, pochodzącemi od karborundum, bromianu żelaza, fosforanu wapnia, siarczku wapnia, tlenku wapnia, grafitu i t. d. Surowy acetylen zawiera zawsze obok mniejszej lub większej ilości powietrza, jeszcze następujące zanieczyszczenia, wyrażone średnio w % objętościowych: H_2S do 1,342%; PH_3 0,825—1,7%; NH_3 0,06—2,79%; H do 0,27%; SiH_4 do 0,8%; CO 0,08—1,486%.

W y r ó b a c e t y l e n u. Do wyrobu acetylenu używa się aparatów z blachy żelaznej, napełnionych wodą, do której wprowadza się karbid. Wytworzony surowy acetylen przepuszcza się przez płóczkę wodną dla oczyszczenia od amoniaku, a następnie przez oczyszczalnik z szlamem wapiennym dla zatrzymania połączeń H_2S i chlorkiem wapnia dla usunięcia lotnych połączeń siarkowych i fosforowych, poczem wprowadza się go do zbiornika gazowego. Przed wpuszczeniem do przewodów rurowych, powinien być acetylen wysuszonym zapomocą CaO.

W ł a s n o ś c i a c e t y l e n u. Acetylen oczyszczony jest gazem bezbarwnym, cięż. wł. 0,91, o charakterystycznej woni. Ogrzany do 780° C wybucha i rozkłada się na H, CH_4 i C w postaci sadzy. Zmieszany z po-

wietrzem, wybucha w granicach 3,35--2,3% obj. acetylenu przy podniesieniu temperatury do 480° C. Czysty acetylen eksploduje pod ciśnieniem 2 atmosfer, jeżeli wejdzie w zetknięcie z przedmiotem rozżarzonym. Wreszcie z miedzią tworzy połączenie $C_2Cu_2 + H_2O$, łatwo rozkładające się pod wpływem uderzenia, albo temperatury podwyższonej ponad 100° C. W 0° i ciśnieniu 21 atmosfery zagęszcza się acetylen na płyn również łatwo wybuchający. Chemicznie czysty pali się w temperaturze 480° C i wydaje na 1 m^3 14 340 ciepłostek. Otrzymany drogą powyżej opisaną daje 13 000 ciepłostek na 1 m^3.

100	objętości	wody	pochłaniają	6	obj.	acetylenu
"	"	alkoholu	"	600	"	"
"	"	dwusiarczku węgla	"	100	"	"
"	"	benzyny	"	400	"	"
"	"	chloroformu	"	400	"	"
"	"	kw. octowego	"	600	"	"
"	"	acetonu		3100	"	"

1 litr acetonu rozpusza pod ciśnieniem 12 atm. 300 litrów acetylenu, a w 1 atmosferze 25 litrów.

Acetylen pali się białym, rażąco-jasnym płomieniem, który w razie niedostatecznego dopływu powietrza łatwo kopci. Siła światła płomienia acetylenowego, w razie użycia 10 l gazu na godzinę wynosi 12 świec Hefnera i dochodzi do 73 świec Hefnera w razie użycia 73 litrów acetylenu.

Do światła acetylenowego używane są palniki z 2 bardzo małymi otworkami, zwróconymi do siebie pod kątem 45°. Obok dziureczek gazowych umieszczone są dziureczki dla dopływu powietrza. Od czasu do czasu palniki muszą być oczyszczone od osadów koksu.

Użycie światła acetylenowego wprowadza się u nas nadzwyczaj powoli—więcej w Galicyi niż w Królestwie.—Na przeszkodzie rozwojowi stają własności acetylenu, wymagające podczas wyrobu tego gazu i podczas zużytkowywania umiejętnego obchodzenia się i ścisłego wypełnienia przepisów ostrożności.

Jak już wspominaliśmy przy gazie olejowym, acetylen zmieszany z tym gazem bywa używany do oświetlania wagonów kolejowych, szczególniej w Niemczech. W Ameryce do tego samego celu używają acetylenu czystego.

Sucha destylacya żywic.

Aby niektórym żywicom, jak kopal i bursztyn, nadać rozpuszczalności w oleju lnianym, dla wytwarzania pokostów kopalowych, bursztynowych i t. d., poddaje się wymienione żywice ogrzewaniu, skutkiem czego topią się one i ulegają częściowemu rozkładowi, wydzielając wodę i olejki lotne, i pozostawiając części stałe kopalu, bursztynu, kalafonii w oleju lnianym rozpuszczalne.

K o p a l. Według Violetta, kopal ogrzewać należy do 360° C, dopóki nie straci ze swej wagi 25%, wskutek wytworzenia oleju kopalowego. Fiedberg uważa temperaturę 128° za najodpowiedniejszą. Najlepiej użyć do destylacyi kopalu pary przegrzanej. Uchodzący olej kopalowy może być z powodzeniem użyty do rozpuszczenia tegoż kopalu.

B u r s z t y n. Z bursztynu otrzymuje się podczas destylacyi obok pary wodnej i kw. bursztynowego $C_4H_6O_4$, olej bursztynowy o bardzo przykrej woni.

K a l a f o n i a. Na większą skalę, szczególniej w Ameryce, bywa poddawaną suchej destylacyi kalafonia dla otrzymywania olejów żywicznych. W tym celu albo ogrzewa się ją nad wolnym ogniem, albo zapomocą przegrzanej pary. Do destylatu przechodzi najprzód rozwodniony kwas octowy, następnie surowa pinolina (spirytus żywiczny), a w końcu ciężki niebieskiej barwy olej żywiczny. Pozostałość w kotle tworzy pak, używany w kuźniach i jako dodatek do smoły szewckiej. Względnie może być pak w dalszym ciągu destylowany aż do zupełnego skoksowania się 2,5% kwasu octowego, 3,1% pinoliny, 85,1% oleju żywicznego i 3,9% koksu. Destylacya zapomocą pary przegrzanej, wydaje 15% pinoliny, 25% oleju wrącego do 290°, 25% do 315° i 12,5% oleju wrącego do 350°. Według systemu Krämera i Flammera (destylacya w prożni) otrzymano z 5000 kg żywicy: 150 kg esencyi żywicznej, 2500 kg jasnego oleju żywicznego, 850 kg niebieskiego oleju żywicznego i 750 kg zielonego oleju. Oleje te bywają względnie poddawane rektyfikacyi.

Pinolinę oddziela się od kwasu octowego i rektyfikuje wodą i wapnem palonem.

Olej żywiczny zmywa się kw. siarkowym, następnie ługiem sodowym i wodą.

Z oleju niebieskiego, po zmyciu ługiem sodowym, przedestylowaniu i odwodnieniu destylatów zapomocą gipsu, otrzymuje się olej używany do smarów.

Techniczny olej żywiczny jest olejem koloru żółtego, najczęściej fluoryzującym, o ciężarze właściwym 0,96—0,99, w większej części rozpuszczalnym w alkoholu. Składa się z węglowodorów, szczególniej z terpenów.

Olej żywiczny lekki bywa używany zamiast oleju terpentynowego. Ciężkie oleje mają zastosowanie do smarów, szczególniej jako dodatek do olejów mineralnych i roślinnych. Bywają one podrabiane zapomocą oleju parafinowego.

Sucha destylacya kości.

Kości bywają poddawane suchej destylacyi w celu otrzymywania węgla kostnego, używanego jako środek odbarwiający. Kości zawierają około $^2/_3$ składników nieorganicznych i $^1/_3$ istoty chrząstkowej, zawierającej w sobie azot, obok 6% tłuszczów i wody. W celu przeróbki, poddaje się kości odtłuszczeniu zapomocą benzyny, następnie wygotowaniu w wodzie dla usunięcia kleju i w końcu rozdrobnieniu i zmieleniu. Otrzymany proszek miałki występuje w handlu pod nazwą mąki kostnej i służy do nawozów sztucznych; część zaś ziarnista bywa wypalaną na węgiel kostny (zwierzęcy).

Węgiel kostny, wytwarzany wprost przez suchą destylacyę kości, bez poprzedniego oczyszczenia od tłuszczów i kleju składa się: z 10% C, 84% $Ca_3(PO_4)_2$, 6% $CaCO_3$, z $MgCO_3$, $CaFl_2$ i $CaCl_2$

Podczas destylacyi kości w retortach otrzymywano jako produkt uboczny $(NH_4)_2CO_3$ i oleje zwierzęce.

Literatura: A. Schösfer. Einrichtung und Betrieb eines Gaswerks.—Dr. N. H. Schiling. Handbuch für Steinkohlengasbeleuchtung.—Dr. Eugen. Schilling. Neuerungen auf dem Gebiete der Erzeugung und Verwendung des Steinkohlen-Leuchtgases.—G. F. Schaar. Kalender für das Gas- und Wasserfach. — Fr. Liebetanz. Calciumkarbid und Acetylen. — Roczniki „Jurnal für Gasbeleuchtung", Zeitschrift für Beleuchtungswesen.—Dr. R. Arnold, Ammoniak und Ammoniak-Präparate, Verhandlungen des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern.—Louis Edgar Andés. Das Gasglühlicht, Statistische Zusammenstellung der Betriebsergebnisse des deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern.--Schultz. Chem. Technologie.—Rudolf Wagner. Podręcznik Technologii Chemicznej. — Ilustracye z A. Schäfera, „Einrichtung und Betrieb eines Gaswerks" i Uebersicht über neuere Apparate für das Gasfach von der Berlin-Anhaltischen-Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft.

Barwniki.

Barwnikami nazywamy ciała posiadające własności zabarwiania w sposób określony innych ciał bezbarwnych lub uprzednio zabarwionych. W większości przypadków barwniki są ciałami barwnemi i udzielają zabarwienie swe ciałom bezbarwnym przy farbowaniu tychże. Niekiedy, jak naprzykład w farbowaniu aliżaryną, barwnik i zabarwienie przezeń osiągnięte posiadają rozmaite kolory; w innych przypadkach ciało barwiące, np. gallacetofenon jest bezbarwne, a zabarwienie osiągamy dzięki odpowiedniemu preparowaniu ciała barwionego.

Ze względu na skład chemiczny rozróżniamy barwniki nieorganiczne (mineralne)[1]) i organiczne; ze względn na pochodzenie: naturalne i sztuczne, wreszcie ze względu na zastosowanie: farby malarskie (do użytku malarstwa olejnego, akwarelowego, dekoracyjnego, malarstwa na szkle, porcelanie i t. p.), farby lakowe, farby (barwniki) stosowane w przemyśle wyrobów włóknistych, farby drukarskie, farby do skór i t. p.

Nieorganiczne barwniki znajdują przeważne zastosowanie jako farby malarskie, organiczne natomiast do celów farbiarstwa włókien.

Zastosowanie farb (i barwników) trujących (szczególnie zawierających arsen) zostało w niektórych państwach prawem ograniczone.

I. Barwniki mineralne.

Barwniki mineralne bywają naturalne (farby ziemne) lub też otrzymane sztucznie.

Zarówno jedne jak drugie znajdują przeważne zastosowanie jako nierozpuszczalne w wodzie, oleju i t. p. pigmenty malarskie, muszą przeto w celu osiągnięcia możliwej jednorodności masy podlegać czynnościom rozdrabniającym. Czynności te wykonywa się zapomocą szlamowania, mielenia, przesiewania, wreszcie mieszania rozmaitych dobrze sproszkowanych materyałów. Po szlamowaniu następuje suszenie lub wypalanie.

Niejednokrotnie wypalamy przed mieleniem. Sztuczne farby mineralne przygotowuje się często zapomocą osadzania odpowiednich roztworów, filtrowania, odparowywania, formowania (w kule i inne postacie) i suszenia otrzymanych osadów.

[1]) Podział ten nie zawsze daje się konsekwentnie przeprowadzić: tak np. błękit paryski pochodną węgla zaliczamy zwykle do farb nieorganicznych.

Odcień farb zależy niekiedy od stopnia ich rozdrobnienia (np. dotycze to szczególnie żółtej kadmowej, cynobru i in.).

Niektóre barwniki znane są pod kilku nazwami.

a) Białe farby mineralne.

Wapno (mleko wapienne) niekiedy z domieszką sernika (kazeiny) służy do bielenia murów i ścian drewnianych.

Często do malowania stosuje się wapno z dodatkiem farb. Te ostatnie powinny być trwałe na działanie wapna podobnie jak w malarstwie na świeżych murach (fresco). Trwałym na wapno jest np. błękit kobaltowy, nietrwałym natomiast błękit paryski.

Kazeina tworzy z wapnem twardy związek, dobrze przylegający do drzewa i trwały nawet na wpływ wody. Malowane nim przedmioty można przeto myć.

Kreda[1]). Jako produkt szlamowy daje się stosować do celów malarstwa. W szczególnych przypadkach przygotowuje się kredę osadzeniem chlorku wapnia sodą. Czasami zastępują ją mielonym szpatem wapiennym.

Kreda znajduje obszerne zastosowanie nietyle jednak jako farba, ile jako podłoże tapet i też albo wraz z klejem jako farba ścienna pokojowa.

Do farb olejnych kredy stosować nie można, posiada bowiem małą siłę krycia i żółknie od olejów.

Kreda daje się mieszać z innemi farbami ziemnemi we wszelkich stosunkach.

Siarczan baru, $BaSO_4$. W postaci mielonej służy do rozjaśniania ciemnych farb i do fałszowania bieli ołowianej. Sztucznie otrzymany siarczan baru (biel barytowa, blanc fixe, biel trwała) posiada jako farba olejna małą siłę krycia natomiast w postaci farby wodnej ma duże znaczenie w farbowaniu papieru jako podłoże lak barwnych.

Przygotowanie bieli trwałej ze szpatu ciężkiego polega na następujących reakcyach:

$$BaSO_4 + 4C = 4CO + BaS$$
$$BaS + 2HCl = BaCl_2 + H_2S$$
$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HCl.$$

Chlorek baru otrzymuje się także z witerytu przez rozpuszczenie w kwasie solnym.

Litopon (Lithopone), farba ostatnio bardzo zalecana, jest mieszaniną siarczanu baru z 10—15% siarczku cynku. Otrzymują ją przez złączenie roztworów siarczku baru i siarczanu cynku.

Biel cynkowa, tlenek cynku ZnO, jest produktem spalenia cynku, zamienionego w stan gazowy. Utworzony pył (kwiat) osadza się w odpowiednich komorach.

Biel cynkowa wyróżnia się dwiema zaletami w porównaniu z bielą ołowianą: nie jest trująca i nie czernieje w powietrzu, zawierającem siarko-

[1]) Kreda jest produktem kopalnym Anglii, Rosyi, Danii i Szwecyi, gdzie stanowi całe łańcuchy gór.

wodór. Jest ona też odpowiednią do farb olejnych, wymaga jednak więcej oleju do zarobienia niż biel ołowiana. Natomiast jako farba wodna jest nieprzydatna; staje się bowiem ziarnistą i twardnieje przed użyciem.

Biel ołowiana—zasadowy węglan ołowiu jest wraz z bielą cynkową najważniejszą farbą białą. Siarczan ołowiu posiada tylko podrzędne znaczenie.

Fabrykacya bieli ołowianej wykonywa się sposobami: holenderskim, niemieckim i francuskim.

Sposób holenderski polega na tem, że blachy ołowiane 8—10 cm szerokości zwija się i ustawia w naczyniach glazurowanych napełnionych octem w ten sposób, aby się wzajemnie nie dotykały. Naczynia umieszcza się w gnoju lub używanej korze garbarskiej, a więc gnijących organicznych substancyach, dostarczających ciepła i dwutlenku węgla. Po wielu tygodniach płyty ołowiane pokrywają się bielą ołowianą, która zapomocą młotków jest odbijana.

Racyonalny sposób niemiecki polega na zawieszaniu cienkich płyt ołowianych ułożonych na kształt dachówek i doprowaniu do nich pary kwasu octowego i bezwodnika węglowego w obecności wody.

Płyty zamieniają się po pewnym czasie (około trzech miesięcy) w wilgotną biel ołowianą, która podczas szlamowania oddziela się od ołowiu i uwalnia od octanu ołowiu. Mielenie na mokrych młynach i suszenie lub też natychmiastowe zarabianie olejem lnianym po mieleniu, dopełniają tę fabrykacyę.

Francuski sposób wykonywa się na mokro. Dwutlenek węgla wprowadza się do roztworu zasadowego octanu ołowiu i odsącza utworzony zasadowy węglan ołowiu. Produkt tą metodą otrzymany jest bardziej gruboziarnisty niż otrzymany sposobami wyżej opisanymi, wymaga też większej ilości oleju do zarobienia w farbę.

Kupna biel ołowiana zawiera około 86% PbO, 11—12% CO_2 i 2% H_2O.

Talk i biała glina (ton) mniej bywają stosowane jako farby niż jako dodatki do innych farb lub podłoża tychże.

b) Szare i czarne farby mineralne.

Szara cynkowa (cynkgrau[1])) produkt uboczny fabrykacyi bieli cynkowej stanowi mieszaninę bieli cynkowej z drobnemi cząsteczkami węgla.

Grafit jest produktem kopalnym wydobywanym w Anglii, Bawaryi, Czechach, na Ceylonie a szczególnie na Syberyi. Głównemi jego zastosowaniami są fabrykacya tygli dla odlewni i pokrywanie lanych metalowych przedmiotów. Ze zmienną co do ilości domieszką gliny w postaci wyprasowanych i wypalonych pałeczek grafit jest składnikiem ołówków względnie oprawnego w drzewo wnętrza takowych.

Węgiel drzewny (czerń frankfurcka), węgiel kostny (czerń kostna) i sadze (węgiel w stanie znacznego rozdrobnienia otrzymany przez

[1]) Niestety nazwy obce jeszcze zbyt często stosowane bywają w naszym handlu, aby je pominąć zupełnie.

niezupełne spalenie organicznych ciał) znajdują zastosowanie już bezpośrednio jako czarna farba (np. w czerni drukarskiej, jako węgielek do rysunków) już w mieszaninie z białemi farbami jako farby szare.

c) Błękitne farby mineralne.

Błękit górski mielony lazur miedziany, $2CuCO_3 + Cu(OH)_2$. Proszek o żywym błękitnym kolorze, źle zarabiający się wodą i olejem.

Błękit bremeński (bremerblau) $Cu(OH)_2$, otrzymywany z siarczanu, chlorku lub tlenochlorku miedzi przez osadzenie ługiem sodowym jest często stosowaną farbą wodną i wapienną (znosi bowiem działanie wapna).

Pod wpływem oleju błękit bremeński zielenieje (tworzą się zielone sole kwasów tłuszczowych—zieleń bremeńska).

Ultramaryna jest wysoko cenioną farbą błękitną niegdyś otrzymywaną na drodze mechanicznego przerobu z minerału Lapis Lazuli, będącego krzemianem sodowo-glinowym z małą domieszką siarczku sodu. Ultramaryna w ten sposób otrzymana kosztowała do 1000 a nawet 1250 rb. za kilogram.

W początkach zeszłego stulecia zauważono w fabrykacyi sody tworzenie się produktu o składzie naturalnej ultramaryny.

Sztucznie otrzymali tę farbę prawie jednocześnie (w r. 1828) Guimet, Gmelin i Köttig, a w roku następnym zjawił się pierwszy produkt handlowy wypuszczony przez moguncką fabrykę porcelany, opracowany przez Köttiga.

W r. 1836 powstała fabryka Leverkusa pod Kolonią, a w r. 1837 Leykaufa w Norymberdze.

Dziesięć niemieckich fabryk ultramaryny stanowi od r. 1890 akcyjne towarzystwo połączonych fabryk ultramaryny pod firmą „Leverkus, Zeltner i spólnicy“ i wyrabia rocznie około 7000 ton ultramaryny (błękitnej i zielonej). Prócz tych istnieje wogóle jeszcze 19 fabryk ultramaryny (po 4 w Anglii, Rosyi i Francyi, 3 w Austryi. po 2 w Ameryce Północnej i Belgii) o ogólnej rocznej produkcyi około 8000 ton.

Ultramarynę otrzymuje się przez wypalanie (w tyglach lub muflach) mieszaniny gliny (kaolinu), sody, siarki i węgla względnie kaolinu i siarczanu sodu lub siarczku sodu z możliwem wyłączeniem powietrza. Do wytworzenia ultramaryn krzemowych, trwałych na wpływ ałunu, dodaje się jeszcze krzemionki.

Naprzód tworzy się biel ultramarynowa (zawierający siarkę, podwójny krzemian), który przechodzi w zieleń ultramarynową, a ta dopiero w błękit t. j. ultramarynę.

Błękit paryski (berliński, pruski, saski, nowy, olejowy, etc.).

Smalta jest szkłem potasowo-kobaltowem, powstającem przez niezupełne stopienie błyszczu kobaltowego z miękkiem szkłem potasowem, wlanie produktu do wody, roztłuczenie i szlamowanie tegoż. Jest najtrwalszą farbą błękitną.

Błękit Tenarda (kobaltowy) znajduje zastosowanie we wszystkich gałęziach malarstwa; jest piękniejszy od ultramary znacznie jednak od niej droższy, został też przez nią prawie zupełnie wyparty.

Przygotowanie błękitu Tenarda: 100 części ałunu niekiedy z dodatkiem siarczanu cynku odparowuje się do sucha wraz z 5—10 częściami siarczanu kobaltu; pozostałość wyżarza się w tyglu przez 7—8 godzin.

d) Zielone farby mineralne.

Zieleń werońska (ziemia zielona) jest mieszaniną rozmaitych minerałów (w szczególności krzemianu żelazowego i gliny) znajdowaną w Czechach. Dzięki swej trwałości cenioną jest jako farba zewnętrznych ścian domów.

Zieleń górska sproszkowany malachit $CuCO_3 + Cu(OH)_2$ daje się stosować jako farba wapienna, olejowa i wodna. Sztucznie otrzymana nosi nazwę zieleni bruńświckiej i znajduje małe zastosowanie.

Pod wpływem siarkowodoru zieleń górska czernieje.

Grynszpan. Pod tą nazwą są w sprzedaży rozmaite octany miedzi. Obojętny octan $Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$ w piększych kryształach nosi nazwę krystalicznego lub destylowanego (!) grynszpanu.

Prócz niego bywają w handlu rozmaite zasadowe sole np. niebieski grynszpan, $Cu_2O(C_2H_3O_2)_2 + 6H_2O$, wyrabiany w Montpellier. Otrzymują go przez pozostawienie w przeciągu kilku tygodni płyt miedzianych (przeważnie pochodzących ze starych okrętów) w zetknięciu z fermetującemi wytłokami winogronowemi. Utworzony grynszpan oddrapują i suszą na słońcu w workach skórzanych. Działaniem wody niebieski grynszpan rozkłada się na niebieski i zielony. Zielony grynszpan (angielski lub niemiecki) jest mieszaniną węglanu z $^2/_3$ i $^1/_3$ octanami jest przygotowany we Francyi (Grenoble), w Szwecyi, Anglii i w Niemczech przez działanie powietrza i pary kwasu octowego na płyty miedziane.

Zieleń Scheelego (zieleń szwedzka) jest arsenianem miedzi.

Zieleń bruńświcka jest mieszaniną arsenianu miedzi z wodzianem miedzi i gipsem.

Zieleń szwajnfurcka jest podwójną solą miedzi (arsenianem a zarazem octanem) $Cu(C_2H_3O_2)_2 + 3Cu(AsO_2)_2$.

Piękna, lecz w wysokim stopniu trująca, farba nosząca tę nazwę została otrzymana po raz pierwszy w początkach zeszłego stulecia (Russ i Sattler w Szwajnfurcie (1814) i Mittis w Wiedniu. W handlu nadają jej liczne nazwy (zieleń nowa, neuwiderska, patentowana, paryska, lipska, wiedeńska, bazylejska, cwikauska, górska i in).

Przygotowanie zieleni szwajnfurckiej polega na złączeniu gorącego wodnego roztworu kwasu arsenawego z roztworem grynszpanu. Tworzący się początkowo brudno-zielony osad przemienia się w razie stania w krystaliczną zieleń. Taniej otrzymać można zieleń szwajnfurcką przez działanie kwasu arsenawego na roztwór siarczanu miedzi w obecności potażu i octu drzewnego.

Zieleń szwajnfurcka jest proszkiem drobnokrystalicznym o kolorze szmaragdowym. W wodzie nie rozpuszcza się, w dłuższem gotowaniu traci kwas octowy i brunatnieje. W amoniaku rozpuszcza się całkowicie.

Zastosowanie zieleni szwajnfurckiej niegdyś obszerne (do tapet i co dziwne do materyj na ubiory damskie) zostało obecnie w Niemczech znacznie przez prawo ograniczone. Niekiedy używa się do celów malarstwa. Znaczne ilości przygotowują w Niemczech na wywóz. Znajduje też zastosowanie jako trucizna na szczury.

Tlenek chromu kryjący posiada skład CrO_3 i otrzymuje się z chromianów działaniem środków odtleniających (siarki, węgla drzewnego, krochmalu i t. p.) na gorąco. Służy do malowania na szkle, porcelanie i do olejnego. Lepsze gatunki tlenku chromowego do farb olejnych noszące nazwy zieleń Guineta, zieleń szmaragdowa, wodzianu chromu, otrzymuje się przez stopienie dwuchromianu potasu z boranem potasu. Tworzy się przytem sól podwójna, składająca się z boranów chromu i potasu rozkładająca się pod wpływem wody, na kwas borowy, boran potasu i nierozpuszczalny w wodzie wodzian chromu $Cr_2O(OH)_4$. W preparacie technicznym znajduje się zawsze sporo kwasu borowego.

Zieleń chromowa jest mieszaniną błękitu paryskiego z chromianem ołowiu.

Zieleń Wiktorya (trwała, norymberska) jest mieszaniną zieleni Guineta z ciężkim szpatem albo bielą trwałą lub też żółtą cynkową (chromianem cynku).

Fosforany chromu (np. zieleń Arnodona) stosują niekiedy w malarstwie.

Zieleń Rinmana jest mieszaniną tlenków cynku i kobaltu.

Zielony cynober jest mieszaniną żółtej cynkowej (chromian cynku) z błękitem paryskim.

Zieleń jedwabna jest mieszaniną zielonego cynobru z siarczanem ołowiu.

e) Żółte farby mineralne.

Żółta chromowa, $PbCrO_4$ (znana także pod nazwami żółtej paryskiej, lipskiej, cytrynowej, cesarskiej, neapolitańskiej [mylnie]) jest obojętnym chromianem ołowiu, otrzymywanym przez osadzanie roztworu dwuchromianu potasu roztworem octanu ołowiu. Zależnie od sposobu przygotowania otrzymuje się farbę o rozmaitym odcieniu od żółtego do pomarańczowego. Najczystszy żółty odcień osiąga się w obecności siarczanu ołowiu.

Żółta chromowa znajduje zastosowanie w malarstwie, do wyrobu kolorowych papierów i tapet, w drukarstwie, do fabrykacyi laku i t. p.

Żółta neapolitańska, antymonian ołowiu, otrzymuje się podczas ogrzewanie bieli ołowianej z antymonianem potasu i salmiakiem lub też z emetyku, azotanu ołowiu i soli kuchennej.

Trwały ten barwnik znajduje także zastosowanie w malarstwie na porcelanie.

Żółta barytowa, $BaCrO_4$, używa się niekiedy jako farba malarska.

Żółta stroncyanowa, $SrCrO_4$.

Żółta cynkowa jest chromianem cynku.

Żółta kobaltowa jest podwójnym azotynem potasu i tlenku kobaltu.

Żółta kadmowa, CdS, siarczek kadmu otrzymuje się przez osadzenie siarczanu kadmu siarkowodorem.

Aurypigment, As_2S_3 (operment).

Realgar, As_2S_2.

Mussivgold, SnS_2.

Ugry są wodzianami żelaza z rozmaitemi co do jakości i ilości domieszkami gliny i tlenków manganu.

Przez prażenie ugry stają się czerwone lub brunatne (palone ugry).

f) Czerwone farby mineralne.

Minia, Pb_3O_4, otrzymuje się przez żarzenie tlenku ołowiu lub węglanu ołowiu do ciemnej czerwoności w dostępie powietrza. Minii nie można mieszać z farbami kwaśnemi lub też zawierającemi słabo związaną siarkę.

Służy jako farba wodna i olejna, posiada wielką siłę krycia.

Z olejem lnianym minia daje w przeciągu krótkiego czasu kit o dużej spoistości.

Czerwień angielska (engliszrot, caput mortuum, kolkothar, czerwień neapolitańska, kamienna, czerwony bolus ect.) jest tlenkiem żelaza mniej lub więcej zanieczyszczonego gliną.

Cynober, HgS, spotykany w przyrodzie; do celów malarskich przygotowuje się cynober sposobem suchym lub mokrym z rtęci.

Czerwień chromowa (zasadowy chromian ołowiu), $CrO_3 . 2PbO$

g) Brunatne farby mineralne.

Umbra (Terra de Siena, brunatna machoniowa) jest mieszaniną wodzianów żelaza i manganu.

Brunatna kaselska, ziemia kolońska, jest drobnym węglem brunatnym.

Palony ugier.

Literatura: J. G. Gentele. Lehrbuch der Farbenfabrikation, 2 Aufl., 1880 (Brunświk, Friedr. Vieweg und Sohn). — St. Mierzinski. Handbuch der Farbenfabrikation, 2 Bd., 1898 (Wiedeń, Peszt, Lipsk, A. Hartleben). — R. Hoffmann. Ultramarin, 1902 (Brunświk, Friedr. Vieweg und Sohn).

II. Barwniki organiczne.

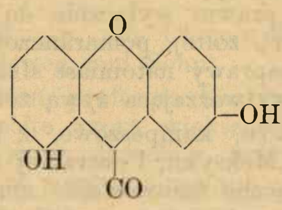
a) Barwniki naturalne.

Żółta indyjska, Jaune indien, Indian Yellow, Piuri, Purree, Purrea arabica otrzymuje się w Monghyr (w Bengalu) z moczu krów karmionych liśćmi rośliny mango. Barwnik ten bywa w handlu w gatunkach

A do G, w postaci kul składających się przeważnie z magnezowych i wapiennych soli kwasu euksantynowego:

$$C_{19}H_{18}O_{11} = HO . C_6H_3\langle {}^{O}_{CO} \rangle C_6H_3 . O . CH . OH(CH . OH)_4COOH,$$

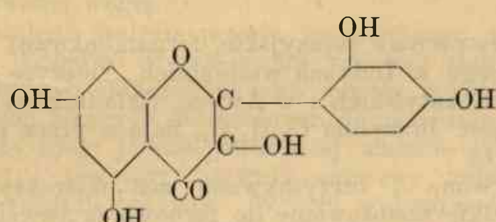
zawiera jednak jeszcze mniej lub więcej euksantonu:



Najlepsze gatunki (A do D) zawierają około 65% kwasu euksantynowego i 3% euksantonu; marka G tylko 33—34% kwasu i tyleż euksantonu. Żółta indyjska znajduje zastosowanie w malarstwie akwalerowem.

Żółte drzewo (żółte drzewo brazylijskie, także holenderskie) jest drzewem morwy farbiarskiej (Morus tinctoria L.). Najlepsze gatunki pochodzą z Kuby, Nicaragua i Jamajki.

W drzewie żółtem znajduje się moryna, $C_{15}H_{10}O_7$ =



dająca z glinem żółtą lakę fabrującą wełnę i makluryna $C_{13}H_{10}O_6 + H_2O$ pięciooksybenzofenon nie barwiąc dobrze, ale dający działaniem chlorku dwuazobenzolu barwnik (patentfustynę), dobrze barwiący chromowaną wełnę.

Kwercytron jest mieloną korą północno-amerykańskiego dębu farbiarskiego (Quercus tinctoria).

Oprócz kory znajdujemy w handlu ekstrakty kwercytronowe 10 do 20° Bé i sam barwnik flawinę. Jest on lekkim proszkiem, koloru oliwkowo-żółtego do ciemno-brunatnego o sile barwiącej 16 razy większej jak kora kwercytronowa. Flawina jest prawie czystą kwercetyną i otrzymuje się przez ługowanie kory rozcieńczonym roztworem sody, przesycenie otrzymanego wyciągu kwasem siarkowym i gotowaniem czas pewien. Przytem glukozyd kwercytryna, $C_{21}H_{22}O_{12}$, wyługowany z kory, rozpada się przyłączając uprzednio cząsteczkę wody na cukier i kwercetynę, $C_{15}H_{10}O_7$.

Kwercytron i preparaty zeń przygotowane dają:

na	zaprawie	glinowej	kolor	brunatnożółty,
„	„	gnojowej	„	żywy pomarańczowy,
„	„	chromowej	„	brunatno-pomarańczowy,
„	„	żelaznej	„	czarno-oliwkowy.

Kwercytron znajduje przeważne zastosowanie do drukowania i farbowania bawełny, mniejsze do wyrobów wełnianych na zaprawach glinowych i cynowych.

Szakłak, suszone jagody rozmaitych rodzajów Rhamnus, rosnących w Turcyi azyatyckiej. Pomiędzy otrzymanemi z szakłaku barwnikami najważniejszemi są ramnetyna $C_{16}H_{12}O_7$ i ranmacyna $C_{17}H_{14}O_7$, znajdujące się w roślinie w postaci glukozydów.

Szakłak stosuje się prawie wyłącznie do farbowania i drukowania bawełny, szczególnie do farb żółtej, pomarańczowej i oliwkowej, podlegających parowaniu. Jako zaprawy natomiast służą chromowa, dająca brunatno-żółtą lakę, cynowa wytwarzająca żywą żółtą i glinowa.

Drzewo niebieskie, kampeszowe, z Haematoxylon campechianum, drzewa rosnącego w Meksyku, Centralnej Ameryce i na Antylach. Ogólne i prawie wyłączne zastosowanie znajdują mocno zgęszczone ekstrakty kampeszowe, otrzymywane z rozdrobnionych, względnie sfermentowanych wiórów działaniem wody, niekiedy pod ciśnieniem.

Właściwym barwnikiem drzewa kampeszowego jest hemateina $C_{16}H_{12}O_6$, która tworzy się przez utlenienie hematoksyliny $C_{16}H_{14}O_6$, zawartej w drzewie.

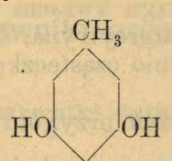
Kampesz znajduje zastosowanie do farbowania bawełny i wełny na kolory czarny i szary, a mianowicie na bawełnie w połączeniu z solami tlenku żelaza i chromianów, na wełnie zaś jako laki chromowe z miedziowemi.

Drzewo czerwone (brazyjskie, fernambukowe) z drzew gatunku Caesalpinia, rosnącego w Indyach wschodnich, Ameryce południowej i centralnej, na wyspach Antylskich i w Afryce. Składnikiem zawartym w drzewie czerwonem jest brazylina $C_{16}H_{14}O_5$, dająca przez utlenienie barwnik brazyleinę $C_{16}H_{12}O_5$.

Drzewo czerwone i otrzymywane zeń ekstrakty znajdują obecnie stosunkowo niewielkie zastosowanie do farbowania bawełny i wełny i drukowania na bawełnie. Na bawełnie utrwala się fernambuk garbnikami i zasadowym siarczanem glinu, dając odcienie matowe niebieskawoczerwone. Zaprawy cynowe wywołują pomarańczowo-czerwone zabarwienia, zaprawy glinowe z jednoczesnem zastosowaniem drzewa żółtego szkarłatne. Zaprawy żelazne natomiast fioletowo-szare. Dwuchromian potasu jako zaprawa na wełnę daje z fernambukiem odcienie od fioletowo-szarych do bordo-brunatnych, siarczan glinu z kamieniem winnym niebieskawoczerwone.

Orselia pochodzi z rozmaitych odmian porostów (Kocella, Lebanova). Sposoby otrzymania barwnika orceiny polegają na działaniu amoniaku i wapna w obecności powietrza na porosty.

Orceina powstaje z orcyny



działaniem amoniaku i powietrza. Orcyna jest produktem rozkładu kwasów porostowych względnie otrzymanego z tych ostatnich kwasu orselinowego (orcynokarbonowego).

Orselia służy przeważnie do farbowania wełny i jedwabiu, rzadziej do drukowania na bawełnie. Wełnę i jedwab barwi ona bezpośrednio we wrącej słabo kwaśnej lub słabo alkalicznej kąpieli nadając im odcienie od czysto-czerwonych do fioletowych.

Do barwników porostowych zalicza się również indykator lakmus otrzymywany z tychże roślin co i orselia, lecz nieco odmiennym sposobem.

Literatura: H. Rupe. Die Chemie der natürlichen Farbstoffe, 1900 (Brunświk, Friedr. Vieweg und Sohn).

Dzięki genialnym pracom profesora Kostaneckiego w Bernie, posiadamy obecnie nietylko niezbite wzory większości barwników naturalnych, ale również syntezy chryzyny, luteoliny, fizetyny i kwercetyny, a jest nadzieja że po pięknym tym początku nastąpi szereg syntez pozostałych barwników.

b) Barwniki sztuczne.

Smoła węgla kamiennego i przeróbka takowej.

Do otrzymywania barwników sztucznych wyłącznym produktem wyjściowym jest smoła otrzymywana jako produkt poboczny podczas fabrykacyi gazu i koksowania węgla.

Do połowy zeszłego stulecia prawie nie zwracano uwagi na smołę węgli kamiennych. Zaledwo drobne części takowej destylowano w celu oddzielenia łatwo lotnych składników jako płynu wywabiającego plamy (Bröner 1846) i wyżej wrących stosowanych do nasycania drzewa (Bethell).

Ten stan rzeczy uległ jednak całkowitej zmianie gdy w roku 1856*) W. H. Perkin odkrył pierwszy barwnik sztuczny moweinę, a wkrótce potem (w r. 1859) Verguin fuksynę. W celu wytwarzania wymienionych barwników na większą skalę, rozpoczęto destylacyę większych ilości smoły pogazowej na benzol i toluol i badano wyosobnione przytem inne produkty (Mansfield). Prace te wywołały cały szereg odkryć w dziedzinie farb anilinowych (A. W. Hofman, Medlock, Girard i de Laire i inni). W owym czasie (1865) wygłoszona przez Aug. Kekulégo hipoteza o budowie związków aromatycznych rozświetliła panujące na tem polu ciemności i pobudziła do licznych nowych badań.

Do najstarszych barwników anilinowych fuksyny, fioletu Hofmana i błękitu anilinowego przybyły następnie w r. 1868 przez Graebego i Liebermana odkryty sposób sztucznego otrzymywania alizaryny, odkrycie fluoresceiny i eozyn (Baeyer i Caro 1874) barwników azowych (P. Griess, Witt, Caro) błękitu metylenowego (Caro), bezpośrednich (substantywnych) barwników na bawełnę (P. Böttiger 1884), sztucznego indyga (Baeyer, Heumann) wielu barwników siarkowych i rozmaitych innych barwników ze składników smoły węglowej. Prócz tego niektóre z tych składników smoły znalazły zastosowanie do fabrykacyi środków lekarskich (kwasu salicylowego, sacharyny, antipiryny i in.) a również preparatów fotograficznych (eikonogenu, amidolu i in.).

Do wytwarzania tych licznych i w części w wielkich ilościach fabrykowanych preparatów potrzebnemi były większe ilości benzolu, toluolu,

*) Porównaj „Chemik Polski.“ VI. 673. art. Wł. Lepperta.

ksylolu, naftalinu, antracenu i kwasu karbolowego, a przeto rok rocznie wzrastała ilość przerabianej smoły pogazowej.

W myśl powyższego nowocześnie urządzane koksownie dbają o wyosobnienie produktów pobocznych. W samych Niemczech pracuje przeszło 3000 pieców koksowych z wyzyskaniem produktów pobocznych.

Ilość smoły węglowej otrzymywanej obecnie na całej kuli ziemskiej dochodzi do 2 milionów ton na rok. Jaka część takowej podlega destylacyi i przeróbce na barwniki nie jest wiadomem.

Destylacya smoły pogazowej.

Smołę dostarczoną destylarniom przez gazownie i koksownie wlewa się do omurowanych retort z kutego żelaza (niekiedy po uprzedniem oddzieleniu wody) i destyluje w próżni strumieniem pary wodnej. Przy tem niezbędnem jest ciągłe mieszanie.

Skondensowana w wężownicach para zbiera się podług punktu wrzenia lub ciężaru gatunkowego w oddzielne zbiorniki.

Rozróżniamy:

1) olej lekki; pływa na wodzie; punkt wrzenia do 150°,
2) olej średni; ciężar właściwy 1,0; punkt wrzenia 150—210°,
3) olej ciężki; ciężar właściwy do 1,04; punkt wrzenia do 300°,
4) olej antracenowy; ciężar właściwy 1,1; punkt wrzenia 300—400°.

Pozostający jako reszta pak spuszcza się po pewnem ochłodzeniu w omurowane doły, w których zastyga na kruchą masę.

Lekki olej uwalnia się od kwasów za pomocą ługu sodowego, od zasad natomiast kwasem siarkowym i poddaje destylacyi z aparatów kolumnowych. Na tej drodze otrzymuje się prawie czysty benzol, toluol i ksylol.

Z średnich olejów otrzymuje się naftalinę i kwas karbolowy (ten ostatni z ługów alkalicznych) i również oczyszcza je przez destylacyę.

Ciężkie oleje stanowią środek do nasycania podkładów kolejowych.

Z olejów antracenowych otrzymuje się antracen a mianowicie przez odprasowanie i działanie rozczynników (solvent naftę, chinolinę). Ilość antracenu w produkcie surowym oznacza się przez utlenienie do antrachinonu.

Wydajność najważniejszych składników smoły.

Ze stu części smoły otrzymuje się:	benzolu i homologonów	2,50%
	fenolu i homologonów	2,0 „
	zasad pirydynowych	0,25 „
	naftaliny	6,0 „
	olejów ciężkich	20,0 „
	antracenu	2,0 „
	paku	62,0 „
	wody i strat	5,25 „
		100,00%

Półprodukty w fabrykacyi barwników.

Własności główniejszych węglowodorów ze smoły węglowej.

Benzol, C_6H_6, płyn bezbarwny, mocno załamujący światło, zastygający w 4^0, wrący w 80^0.

Toluol, C_7H_8, wre w 111^0, zastyga w 80^0.

Ksylol, C_8H_{10}, składa się z trzech izomeronów. Przeważna część (60% surowego ksylolu) m-ksylolu wre w 139^0; o-ksylol wre w 141—142^0; p-ksylol w 138^0.

Naftalina, $C_{10}H_8$, topi się w 80^0, wre w 217^0.

Antracen, $C_{14}H_{10}$, topi się w 213^0, wre w 360^0.

Pochodne chlorowcowe.

Chlorobenzol, C_6H_5Cl, jest materyałem do przygotowania dwunitrochlorobenzolu (porównaj czerń Imedial).

Chlorek benzylu, $C_6H_5CH_2Cl$, otrzymywany przez wprowadzenie chloru do oświetlonego toluolu. Wre w 179^0. Używa się przeważnie do przygotowania pochodnych benzylowych.

Chlorek benzalu, $C_6H_5CHCl_2$, punkt wrzenia 207^0.

Trójchlorek kwasu benzoesowego, $C_6H_5CCl_3$, o punkcie wrzenia 213^0 powstają razem w razie dłuższego wprowadzania chloru do toluolu. Powstająca mieszanina daje po zadaniu ługiem sodowym lub mlekiem wapiennym w destylacyi parą wodną aldehyd benzoesowy lotny i w pozostałości sól sodową kwasu benzoesowego, z której otrzymuje się często stosowany kwas benzoesowy.

Pochodne nitrowe.

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$. W celu otrzymania nitrobenzolu wpuszcza się przy ciągłem mieszaniu 115 części kwasu azotowego (45^0 Bé) i 180 części kwasu siarkowego (66^0 Bé) do 100 części chłodzonego benzolu, znajdującego się w cylindrycznym kociołku z lanego żelaza. Następnie podwyższa się temperaturę do 90—100^0.

Po ukończonej reakcyi rozdziela się dwie wytworzone warstwy. Górna zawiera nitrobenzol, dolna zaś rozcieńczony kwas azotowy i siarkowy wraz z małemi ilościami nitrobenzolu. Nitrobenzol oczyszcza się od zawartych w nim tlenków azotu zapomocą przetłaczania prądu powietrza, myje się go wodą i albo przerabia bezpośrednio na anilinę lub też uwalnia od węglowodorów parafinowych destylacyą parą wodną, a potem destyluje w próżni. Do celów perfumeryjnych nitrobenzol podlega jeszcze dalszemu oczyszczeniu przez działanie dwuchromianu potasu i kwasu siarkowego lub ogrzewanie z wodzianem sodowym.

Pozostały kwas oczyszcza się i stęża jednocześnie przez zlewanie z wysokości wieży na koks, przez który od dołu przepływa strumień powietrza. Ulatnia się woda i kwas azotowy, a substancye organiczne podlegają zniszczeniu. Stężony i oczyszczony kwas siarkowy używa się ponownie do nitrowania.

Nitrobenzol jest żółtym płynem, mocno załamującym światło o zapachu olejku gorzkich migdałów. Wre w 206—207^0 i w razie oziębienia zastyga, tworząc dwie topiące się w 3^0 igły.

Ciężar właściwy nitrobenzolu 1,208 w 15^0 C.

Mieszanina kwasów azotowego i siarkowego zamienia nitrobenzol w dwunitrobenzol (przeważnie m-).

Pył cynkowy i ług sodowy redukują nitrobenzol do azobenzolu i hydrobenzolu. Kwaśne środki redukujące wytwarzają zeń anilinę.

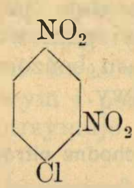
Nitrobenzol stosuje się przeważnie do wyrobu aniliny; znaczne ilości znajdują także zastosowanie do celów perfumeryjnych, szczególnie perfumowania mydeł (sztuczny olejek gorzkich migdałów, olejek mirbanowy, esencya mirbanowa).

Czysty nitrobenzol nazywa się lekkim, nitrobenzole zawierające nitrotoluol natomiast ciężkimi.

Dwunitrobenzol. Otrzymuje się przez nitrowanie 100 cz. benzolu, 200 cz. kwasu azotowego i 300 cz. kwasu siarkowego. Produkt składa się przeważnie z m-dwunitrobenzolu (o p. topl. 90^0) i z małych ilości o- i p-dwunitrobenzolu.

Z m-dwunitrobenzolu przygotowuje się m-nitroanilinę i m-fenylenodwuamin. Prócz tego m-dwunitrobenzol dodaje się do niektórych środków wybuchowych (np. roburytu).

Chloronitrobenzole. Przez chlorowanie nitrobenzolu w obecności ciał przenoszących chlor otrzymuje się mało stosowany w przemyśle m-chloronitrobenzol. Natomiast podczas nitrowania wytwarzają się izomerony o- i p-nitrochlorobenzole. Gdy nitrujemy je dalej tworzy się technicznie ważny dwunitrochlorobenzol:



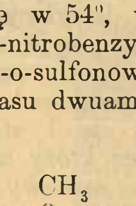
(o p. topl. 78^0). Stanowi on materyał do barwników siarkowych.

Nitrotoluole. Nitrowanie toluolu (w warunkach wymienionych w nitrobenzolu) prowadzi do mieszaniny o- i p-nitrotoluolu z małą ilością m-nitrotoluolu, dającego się oddzielić przez destylacyę frakcyonowaną w aparacie kolumnowym w próżni.

o-nitrotoluol wre w 218—219^0 a zastyga w —$10{,}5^0$. W temp. 15^0 posiada cięż. właściwy 1,168. Utleniony dwutlenkiem manganu i kwasem siarkowym daje aldehyd o-nitrobenzoesowy. Prócz tego służy do przygotowywania chlorku o-nitrobenzylu, o-toluidyny i tolidyny.

p-Nitrotoluol topi się w 54", wre w 234^0. Chlor w obecności jodu zamienia go w chlorek p-nitrobenzylu. Dymiący kwas siarkowy wytwarza zeń kwas p-nitrotoluolo-o-sulfonowy, materyał do fabrykacyi żółtej bezpośredniej (directgelb) i kwasu dwuaminostylbenodwusulfonowego.

Dwunitrotoluol:

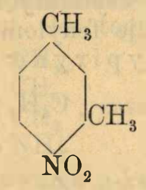


jest przeważnym składnikiem produktu nitrowania toluolu większemi ilościami kwasów azotowego i siarkowego. Topi się w 70°. Przez redukcyę daje m-toluonylenodwuamin.

Dwunitrotoluol znajduje też zastosowanie w fabrykacyi ciał wybuchowych.

Chlorki nitrobenzylu otrzymuje się przez nitrowanie chlorku benzylu; o- związek topi się w 47°, p- związek w 71°.

Nitroksylole. Ksylol surowy składający się przeważnie z metaksylolu daje w nitrowaniu przeważnie niesymetryczny nitro-m-ksylol:



wrący w 238°. Nitroksylolów nie rozdzielają zwykle lecz zamieniają w ksylidyny, tecznicznie łatwo rozdzielające się na składniki.

$$\text{Trójnitrobutylotoluol, } C_6H\begin{cases}[1]\ CH_3\\ [3]\ C(CH_4)_3\\ [2]\ NO_2\\ [4]\ NO_2\\ [6]\ NO_2\end{cases}$$

(topi się w 97°) osłabiony 90% acetanilidu znajduje pod nazwą sztucznego piżma lub Musc Baur zastosowanie w perfumeryi.

α-nitronaftalina, $C_{10}H_7NO_2$, powstaje w ostrożnem nitrowaniu naftalinu kwasem azotowym i siarkowym. Żółte igiełki o p. topl. 61°. Punkt wrzenia 304°. Służy do fabrykacyi α-naftylaminu.

Przy dalszem nitrowaniu naftaliny tworzy się mieszanina 1.5-dwunitronaftaliny (p. topl. 217°) i 1.8-dwunitronaftalina (p. topl. 170°).

Związki aminowe.

Anilina, $C_6H_5.NH_2$, otrzymuje się przez redukcyę nitrobenzolu kwasem solnym i opiłkami żelaznemi. Stosuje się tylko małe ilości kwasu. Utworzony chlorek żelaza daje z nitrobenzolem i wodą chlorowodzian aniliny i wodorotlenek żelazowy. Chlorowodzian aniliny działaniem żelaza daje anilinę i chlorek żelazowy. Na dokończenie reakcyi, aby rozłożyć resztki chlorowodzianu aniliny dodaje się nieco wapna, anilinę oddestylowuje się parą wodną, a wreszcie frakcyonuje w próżni.

Anilina jest płynem oleistym bezbarwnym, mocno załamującym światło o szczególnym zapachu. Wre w 182°, zastyga w mieszaninie ochładzającej i topi się w —8°.

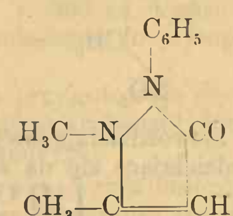
Anilina jest trująca. Służy do wyrobu jedno- i dwumetyloaniliny, jedno- i dwuetyloaniliny i licznych innych połączeń, służących do wyrobu barwników i środków leczniczych.

Działaniem azotynu sodu i kwasu solnego na anilinę tworzy się chlorowodzian dwuazobenzolu:



który z kwasami naftolosulfonowymi daje azobarwniki, a z chlorowodzianem aniliny daje amidoazobenzol. Siarczyn sodu tworzy z chlorowodzianem dwuazobenzolu sól sodową kwasu dwuazobenzolosulfonowego $C_6H_5N{=}{=}NSO_3Na$, z którego przez redukcyę powstaje sól sodowa kwasu fenylohydrazynosulfonowego $C_6H_5NH{-}NHSO_3Na$. Z tej ostatniej działaniem kwasu solnego wytwarza się chlorowodzian fenylohydrazyny i kwaśny siarczan sodu.

Fenylohydrazyna, $C_6H_5.NH.NH_2$, świeżo destylowana jest płynem bezbarwnym o słabo aromatycznym zapachu, zastyga w razie oziębienia, przyczem tworzą się kryształy topniejące w 17,5°. Wre w 242°. Z estrem acetooctowym daje fenylometylopyrazolon, z którego przez metylowanie otrzymuje się antypirynę:



(o p. topl. 116°) powszechnie stosowany środek przeciwgorączkowy.

Sól anilinowa, chlorowodzian aniliny, $C_6H_5.NH_2.HCl$, krystalizuje się w barwnych płytkach.

Fenylouretan, $C_6H_5.NH.CO.O.C_2H_5$, (p. topl. 50°) jako euforyna jest środkiem przeciw gorączkowym i antifebrycznym.

Formanilid, $C_6H_5.NH.COH$, (p. topl. 46°) krystaliczny i podobnie jak Acetoanilid, (antifebryna), $C_6H_5.NH.CO.CH_3$, (p. topl. 115°) otrzymywany z aniliny i kwasu octowego przez ogrzewanie w autoklawach jest środkiem przeciw gorączkowym.

m-Nitranilina, $C_6H_4\begin{cases}[1]\ NO_2\\ [3]\ NH_2\end{cases}$ (p. topl. 114°) otrzymuje się przez redukcyę m-dwunitrobenzolu siarką i siarczkiem sodu.

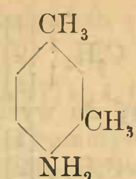
p-Nitranilina, $C_6H_4\begin{cases}[1]\ NO_2\\ [4]\ NH_2\end{cases}$ (p. topl. 147°) otrzymuje się w sposób następujący: acetanilid rozpuszcza się w kwasie siarkowym i nitruje mieszaniną kwasów azotowego i siarkowego. Utworzony (p-nitroacetoanilid (p. topl. 208°) rozkłada się działaniem ługu lub kwasu siarkowego, a powstającą przy tem p-nitranilinę przekrystalizowuje się z wrącej wody pod ciśnieniem. p-Nitranilina znajduje przeważnie zastosowanie do czerwieni p-nitranilinowej.

o-Toluidyna $C_6H_4\begin{cases}[1]\ CH_3\\ [2]\ NH_2\end{cases}$ wre w 199°.

p-Toluidyna $C_6H_4\begin{cases}[1]\ CH_3\\ [4]\ NH_2\end{cases}$, stała o p. topl. 45° i p. wrz. 198°.

Obydwie otrzymujemy przez redukcyę odpowiednich nitrotoluolów zapomocą żelaza i kwasu solnego. Zastosowanie do barwników azowych i trójfenylometanowych. Przygotowuje się z nich także nitrotoluidyny.

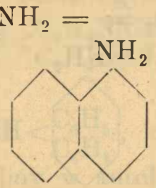
Ksylidyny. Techniczny nitroksylol daje podczas redukcyi ksylidynę, składającą się przeważnie z amido-m-ksylolu o budowie:



Zasada ta nazywana m-ksylidyną (o p. wrzenia 212°) tworzy bardzo trudno rozpuszczalny octan, zapomocą którego może być wyosobnioną z mieszaniny ksylidyn (sposób Limpacha). Z ługów pokrystalicznych octanu m-ksylidyny wydziela kwas solny chlorowodzian amido-p-ksylolu (p-ksylidyny). m-ksylidyna znajduje zastosowanie do fabrykacyi barwników dwuazowych, p-ksylidyny do tegoż celu, a także do wyrobu

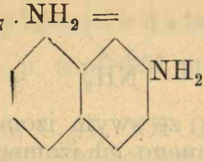
φ-kumidyny $C_6H_2\begin{cases}[1]\ CH_3\\ [2]\ CH_3\\ [4]\ CH_3\\ [5]\ NH_2\end{cases}$, zasady (o p. topl. 63° i p. wrzenia 236°) otrzymywanej przez ogrzewanie p-ksylidyny z alkoholem metylowym w autoklawach.

α-Naftylamin, $C_{10}H_7 . NH_2$ =



otrzymuje się przez redukcyę α-nitronaftalinu żelazem i kwasem solnym, a następnie destylacyę w próżni. Punkt topl. 50°; punkt wrzenia 300°.

β-Naftylamin, $C_{10}H_7 . NH_2$ =



(p. topl. 112°, p. wrzenia 294°) otrzymuje się z β-naftolu przez ogrzewanie z amoniakiem pod ciśnieniem.

m-Fenylenodwuamin, $C_6H_4\begin{cases}[1]\ NH_2\\ [3]\ NH_2\end{cases}$, (p. topl. 63°, p. wrzenia 267°) otrzymywany z m-dwunitrotoluolu przez działanie żelaza i kwasu solnego. Zwykle bez uprzedniego wydzielania w stanie czystym używa go się do fabrykacyi barwników azowych. W celu otrzymania czystej zasady produkt surowy destyluje się w próżni.

p-Fenylenodwuamin, $C_6H_4\begin{cases}[1]\ NH_2\\ [4]\ NH_2\end{cases}$, (p. topl. 147°, p. wrzenia 267°) otrzymuje się przez redukcyę amidoazobenzolu pyłem cynkowym i destylacyę w próżni. Przy 13 mm wre w 150°.

p-Amidoacetoanilid, $C_6H_4\begin{cases}[1]\ NH_2\\ [4]\ NH.COCH_3\end{cases}$, z p-nitroacetanilidu przez redukcyę żelazem i kwasem octowym. Igły topią się w 161°.

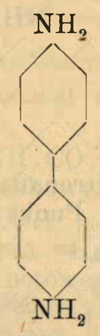
m-Toluylenodwuamin, $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]\ CH_3\\ [2]\ NH_2\\ [4]\ NH_2\end{array}\right.$, z dwunitrotoluolu o p. topl. 71⁰, (p. topl. 99⁰ igły). Służy do wyrobu barwników azowych.

p-Toluylenodwuamin, $C_6H_3\left\{\begin{array}{l}[1]\ CH_3\\ [2]\ NH_2\\ [5]\ NH_2\end{array}\right.$, (p. topl. 65⁰, p. wrzenia 280⁰) wyrabia się na wielką skalę do fabrykacyi safraniny przez redukcyę o-amidoazotoluolu żelazem i kwasem solnym z jednoczesnem tworzeniem się o-toluidyny.

Dwuamidodwufenylenometan, $CH_2\left\{\begin{array}{l}C_6H_4.NH_2\\ C_6H_4.NH_2\end{array}\right.$ (p. t. 93⁰) i

Dwuamido-o-dwutoluometan, $CH_2\left\{\begin{array}{l}C_6H_4\left\{\begin{array}{l}NH_2\\ CH_3\end{array}\right.\\ C_6H_4\left\{\begin{array}{l}NH_2\\ CH_3\end{array}\right.\end{array}\right.$, otrzymuje się przez działanie aldehydu mrówkowego na anilinę względnie o-toluidynę; służą one do fabrykacyi barwników fuksynowych.

Benzydyna, $C_{12}H_8(NH_2)_2$ =



(p. topl. 122⁰), powstaje wraz ze swym izomeronem dwufeniliną (będącą o-p-dwuamidodwufenylem) z innego ich izomeronu o-amidodwufenyloaminu otrzymanego przez przemianę wśródcząsteczkową hydrazobenzolu zapomocą kwasu solnego.

Zasada tworząca trudno rozpuszczalny siarczan znajduje przeważne zastosowanie do wyrobu barwników bezpośrednich (substantywnych) na bawełnę.

o-Tolidyna, $C_{12}H_6\left\{\begin{array}{l}(CH_3)_2\\ (NH_2)_2\end{array}\right.$, (p. topl. 128⁰) otrzymuje się takim samym sposobem z o-hydrazotoluolu.

Monometyloanilina, $C_6H_5.NH.CH_3$, o punkcie wrzenia 192⁰ i

Monoetyloanilina, $C_6H_5.NH.C_2H_5$, o p. wrzenia 204⁰, otrzymuje się przez ogrzewanie aniliny z alkoholem metylowym względnie etylowym i kwasem solnym lub siarkowym w autoklawach. W podobny sposób w razie użycia większych ilości alkoholów i wyższem ciśnieniu tworzą się:

Dwumetyloanilina, $C_6H_5.N(CH_3)_2$, (o punkcie wrzenia 192⁰) i

Dwuetyloanilina, $C_6H_5.N(C_2H_5)_2$, (o punkcie wrzenia 213⁰).

Z monometyloaniliny względnie z monoetyloaniliny i chlorku benzylu tworzą się gęste wysoko wrące płyny: benzylometyloanilina i benzyloetylo-

anilina stosowane do wyrobu zielonych i fioletowych barwników trójfenylometanowych.

Nitrozodwumetyloanilina, $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]\ N(CH_3)_2\\ [2]\ NO_2\end{array}\right.$, powstaje przez działanie kwasu azotawego na dwumetyloanilinę: 17 kg dwumetyloaniliny rozpuszczonej w 46 l wody i 46 l kwasu solnego 20° Bé i ochłodzonej przez wrzucanie lodu do 12—15° wlewa się roztwór 10,4 kg azotynu sodu (nitrytu) do 40 l wody, przyczem temperatura nie powinna przewyższać 15°. Osadza się chlorowodzian nitrozodwumetyloaniliny żółte kryształy o p. topl. 177°.

p-Amidodwumetyloanilina, $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]\ N(CH_3)_2\\ [4]\ NH_2\end{array}\right.$, powstaje przez redukcyę nitrozodwumetyloaniliny pyłem cynkowym. Jak nitrozodwumetyloanilina jest materyałem do wyrobu licznych barwników.

Czterometylodwuamidodwufenylometan,

$$CH_2{<}\begin{array}{l}C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2\end{array}$$

otrzymuje się przez kondensacyę aldehydu mrówkowego z dwumetyloaniliną. Punkt topl. 90—91°. Przez ogrzewanie z siarką daje czterometylodwuamidotiobenzofenon $CS{<}\begin{array}{l}C_6H_4N(CH_3)_2\\ C_6H_4N(CH_3)_2\end{array}$, stosowany w fabrykacyi auraminy.

Dwufenyloamina, $NH{<}\begin{array}{l}C_6H_5\\ C_6H_5\end{array}$, otrzymuje się przez ogrzewanie aniliny z chlorowodzianem aniliny w autoklawach do 220—230°.

Zasada o p. topl. 54° i p. wrzenia 310°. Jest materyałem do wyrobu barwników azowych i dwuamidodwufenyloaminu.

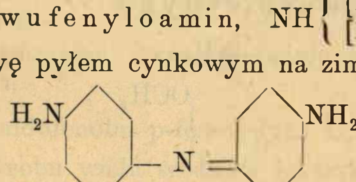
Dwufenylo-m-fenylenodwuamin, $C_6H_4\left\{\begin{array}{l}[1]\ NH\,.\,C_6H_5\\ [3]\ NH\,.\,C_6H_5\end{array}\right.$ otrzymuje się jako igiełki o p. topł. 95° przez ogrzewanie rezorcyny z aniliną i jej chlorowodzianem.

Fenylonaftylamin, $C_{10}H_7\,.\,NH\,.\,C_6H_5$, otrzymuje się przez ogrzewanie α-naftylaminu względnie β-naftolu z aniliną i jej chlorowodzianem.

Fenylo-α-naftylamin topi się w 62°, fenylo-β-naftylamin w 108°.

W podobny sposób otrzymuje się związki z odpowiednich połączeń tolylowych.

p-Dwuamidodwufenyloamin, $NH\left\{\begin{array}{l}[1]\ C_6H_4\ [4]\ NH_2\\ [1]\ C_6H_4\ [4]\ NH_2\end{array}\right.$, otrzymuje się przez redukcyę pyłem cynkowym na zimno z indaminu:



jaki się tworzy z p-fenylenodwuaminu i aniliny przez utlenienie.

Fenole.

Kwas karbolowy (fenol), $C_6H_5\,.\,OH$. Bezbarwne igły o p. topl. 42°, a p. wrzenia 182°.

Krezole, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}\right.$, stanowią główną masę surowego kwasu karbolowego a w tem znajduje się 40% m-krezolu (o p. wrzenia 201°), 35% o-krezolu (o p. wrzenia 188°) i 25% p-krezolu (199°).

Jako oleje kreozotowe stosowane do nasycania podkładów kolejowych. Roztwory krezolów w mydle (lyzol, sapokarbol), w krezolynianie sodu (solveol), w krezotosodzie (solutol) znajdują zastosowanie jako środki przeciwgnilne (dezynfekcyjne).

Pyrokatechina (brenzkatechina), $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ OH\\ [2]\ OH\end{matrix}\right.$. Jej eter metylowy (gwajakol) znajduje się wraz z homologonem swym (kreozolem) w surowym kreozocie smoły drzew bukowych. Sztucznie otrzymuje go się przez przegotowanie dwuazo-o-anizolu. Kryształy o p. topliwości 33°; a p. wrzenia 205°.

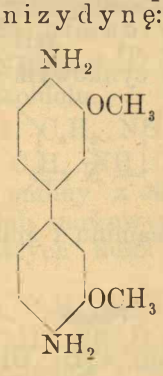
Fosgen wytwarza z gwajakolu węglan gwajakolu (duotal), $CO<\begin{matrix}O.C_6H_4.O.CH_3\\O.C_6H_4.O.CH_3\end{matrix}$, o p. topl. 90°. Zalecany w leczeniu gruźlicy zamiast gwajakolu drażniącego tkanki śluzowe.

Rezorcyna, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ OH\\ [3]\ OH\end{matrix}\right.$, otrzymuje się przez topienie kwasu dwusulfobenzolowego z wodzianem potasu do 235—270° i ekstrakcyę utworzonej rezorcyny eterem; p. topl. 118°, p. wrzenia 276°.

Hydrochinon, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ OH\\ [4]\ OH\end{matrix}\right.$, otrzymuje się przez redukcyę chinonu (powstającego z aniliny przez utlenienie kwasem chromowym). Kryształy pryzmatyczne p. topl. 169°.

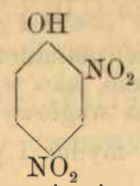
o-Nitrofenol, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ OH\\ [2]\ NO_2\end{matrix}\right.$, o p. topl. 45°, powstaje wraz ze swym izomeronem p-nitrofenolen, $C_6H_4\left\{\begin{matrix}[1]\ OH\\ [4]\ NO_2\end{matrix}\right.$, (o p. topl. 164°) w razie nitrowania fenolu w roztworze benzolowym. Tylko pierwszy jest lotny z parą wodną.

Eter metylowy o-nitrofenolu (o-nitroanizol) $C_6H_4\left\{\begin{matrix}O.CH_3\\NO_2\end{matrix}\right.$, (o punkcie wrzenia 258°) daje w razie redukcyi kwaśnej o-anizydynę, a pyłem cynkowym i ługiem sodowym hydrazoanizol przemieniający się pod działaniem kwasu solnego w dwuanizydynę:



o punkcie topliwości 138°.

D w u n i t r o f e n o l:



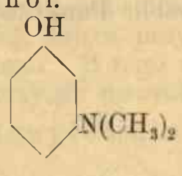
(O punkcie topliwości 114⁰), otrzymuje się przez nitrowanie orto lub para nitrofenolu.

D w u n i t r o - o - K r e z o l w postaci soli sodowej zmieszany z mydłem sprzedają pod nazwą a n t i t o n i n y jako środek przeciw grzybowi mieszkaniowemu.

o-A m i d o f e n o l $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ OH \\ [2]\ NH_2, \end{cases}$

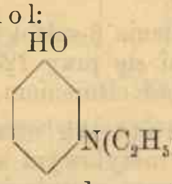
topi się przy 170⁰, jego eter metylowy o-anizydyna, wre przy 226⁰.

D w u m e t y l o - o - a m i d o f e n o l:



punkt topliwości 87⁰ i

D w u e t y l o - m - a m i d o f e n o l:



otrzymuje się przez stopienie sulfokwasu dwumetyloaniliny względnie dwuetyloaniliny z alkaljami żrącemi. Służą do wyrobu farb rodaminowych.

p-A m i d o f e n o l $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ OH \\ [4]\ NH_2 \end{cases}$

o punkcie topliwości 184⁰ powstaje przez redukcyę nitrofenolu żelazem i kwasem solnym. Jego alkaliczny roztwór pod nazwą r o d i n a l u (rhodinal) znajduje się w handlu jako wywoływacz fotograficzny. Do tegoż celu służy też jego pochodna metylowa $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ OH \\ [4]\ NHCH_3 \end{cases}$, której siarczan znany jest pod nazwą m e t o l u.

A m i d o l jest siarczanem dwuamidofenolu także stosowany w fotografii jako wywoływacz.

Eter etylowy p-amidofenolu, p-fenetydyna $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ O.C_2H_5 \\ [4]\ NH_2 \end{cases}$

jest materyałem do wyrobu wielu środków lekarskich np.: f o r m o f e n e t y d y n y i f e n a c e t y n y $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ OC_2H_5 \\ [4]\ NH.CO.CH_3 \end{cases}$ (punkt topliwości 135⁰).

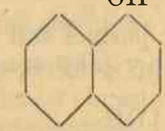
M a l a r y n a jest cytrynianem p fenetydyny, m a l a k i n a jest związkiem, tworzącym się z fenetydyny i aldehydu salicylowego: salicylideno-p-fenetydyną. D u l c y n a (Sucrol) jest p-fenetolokarbamidem

$C_6H_4 \begin{cases} [1]\ O.C_2H_5 \\ [4]\ NH.CO.CH_3 \end{cases}$ i tworzy się z p-fenetydyny i mocznika.

p-Oksyfenyloglycyna $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ OH \\ [4]\ NH.CH_2COO.H, \end{cases}$
otrzymyje się przez ogrzewanie p-amidofenolu i kwasu chlorooctowego. Pod nazwą glycyny stosowano jako wywoływacz fotograficzny. Przy ogrzewaniu w próżni traci kwas węglowy dając zasadę metolu.

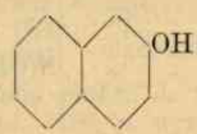
Chinozol stosowany do mydeł i płynów do płukania gardła jest siarczanem o-oksychinoliny.

α-Naftol:



otrzymywano niegdyś przez stopienie α-sulfokwasu naftalinu z wodzianem potasu. Najczystszy otrzymuje się z α-naftylaminu przez ogrzewanie z kwasem siarkowym w autoklawach. Punkt topliwości 94⁰ p. wrzenia 278—280⁰.

β-Naftol:



przygotowuje się przez stopienie β-sulfokwasu naftalinu z wodzianem sodu i destylacyę w próżni. Topi się przy 123⁰, a wrze przy 285—286⁰. Przy ogrzewaniu z amoniakiem pod ciśnieniem przechodzi w β-naftolamin.

Eter metylowy β-naftolu otrzymywany przez ogrzewanie roztworu β-naftolu w alkoholu metylowym z kwasami albo też lepiej soli sodowej β-naftolu z solami kwasu metylosiarkowego do 160—200⁰. Płytki topiące się przy 72⁰ o zapachu olejku Neroli. W handlu pod nazwą neroliny lub jara-jara stosuje się do wyrobu mydeł perfumowanych, perfum i t. p.

Sulfokwasy.

Dwusulfokwas benzolu $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ SO_3H \\ [3]\ SO_3H, \end{cases}$
otrzymuje się przez sulfurowanie benzolu kwasem siarkowym i służy do wyrobu rezorcyny.

m-Nitro sulfokwas benzolu (m-sulfokwas nitrobenzolu)

$$C_6H_4 \begin{cases} [1]\ SO_3H \\ [3]\ NO_2 \end{cases}$$

otrzymują się przez sulfurowanie nitrobenzolu kwasem siarkowym. Przez redukcyę żelazem i kwasem solnym powstaje z niego.

m-Sulfokwas amidofenolu (kwas metanilowy):

$$C_6H_4 \begin{cases} [1]\ SO_3H \\ [3]\ NH_2 \end{cases}.$$

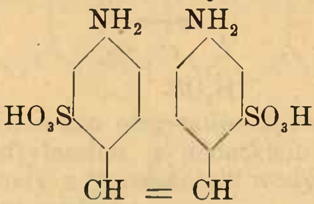
Izomeron tego ostatniego kwas sulfanilowy $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ SO_3H \\ [4]\ NH_2 \end{cases}$,

otrzymujemy z aniliny działaniem kwasu siarkowego w nadmiarze lub też przez ogrzewanie siarczanu aniliny metodą wypiekania.

W sposób podobny przygotowuje się sulfokwasy toluidyny i ksylidyny.

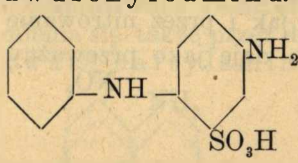
m-Sulfokwas dwumetyloaniliny: $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ SO_3 \\ [3]\ N(CH_3)_2 \end{cases}$, otrzymuje się przez sulfurowanie dwumetyloaniliny dymiącym kwasem siarkowym na zimno.

Dwusulfokwas dwuamidostylbenu:



Sulfokwas nitrotoluolu otrzymywany przez sulfurowanie p-nitrotoluolu daje dobrze krystalizującą sól sodową, dającą przy gotowaniu z ługiem sodowym dwusulfokwas azoksystylbenu. Z tego zaś przez redukcyę pyłem cynkowym i ługiem sodowym tworzy się dwusulfokwas dwuamidostylbenu.

Sulfokwas amidodwufenyloaminu:



otrzymuje się przez gotowanie nitrozodwufenylaminu z dwusiarczynem sodu.

Sulfokwasy naftalinu.

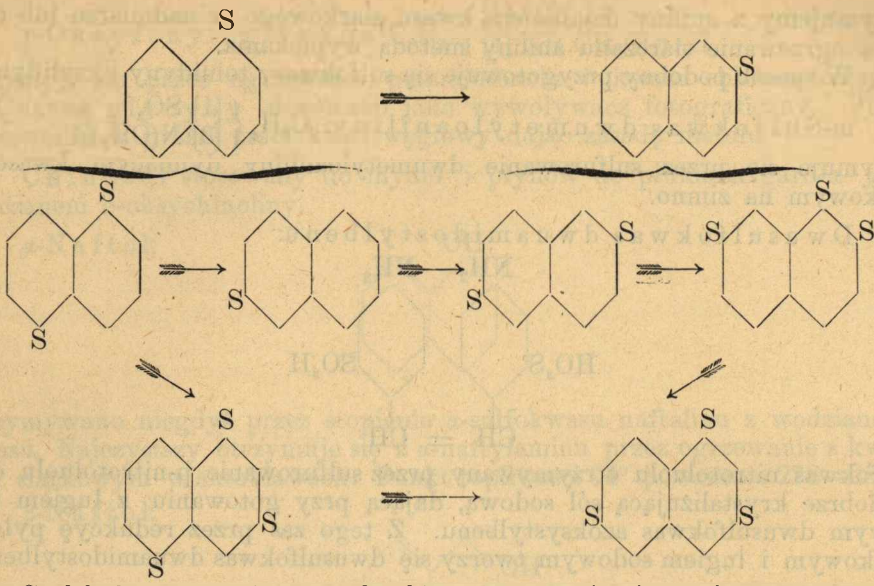
(Grupę sulfo: SO_3H oznaczamy literą S).

Przez ostrożne sulfurowanie naftalinu otrzymnje się przeważnie α-sulfokwas, który przy wyższej temperaturze przemienia się w β-sulfokwas naftalinu.

Dalsze sulforowanie wytwarza z sulfokwasu 1,5 dwusulfokwas naftalinu a z niego 1,6 dwusulfokwas. Przy wyższej temperaturze tworzą się z nich 2,6 i 2,7 dwusulfokwasy naftalinu.

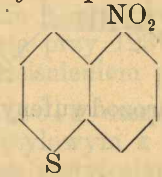
Jeszcze dalej idące sulfurowanie prowadzi do 1,3,5 trójsulfokwasu naftalinu a z niego do 1,3,6 trójsulfokwasu. Ostatni otrzymuje się także z 2,7 dwusulfokwasu.

Budowy wymienionych kwasów są następujące:

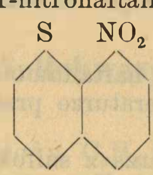


Sulfokwasy nitronaftalinu otrzymuje się zarówno przez sulfurowanie nitronaftalinu jak i przez nitrowanie sulfokwasów naftalinu.

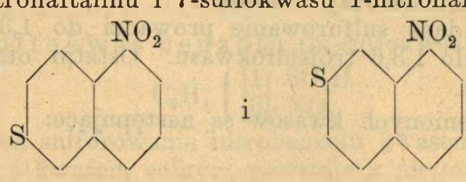
α-Nitronaftalin daje jako przeważny produkt 5 sulfokwas 1 nitronaftalinu:



Tenże kwas tworzy się wraz z innymi izomeronami także przy nitrowaniu α-sulfokwasu naftalinu. W ostatnim wypadku tworzy się jednak głównie (do 80%) 8-sulfokwas 1-nitronaftalinu:



β-Sulfokwas naftalinu daje jako główny produkt prawie równe ilości 6-sulfokwasu 1-nitronaftalinu i 7-sulfokwasu 1-nitronaftalinu:

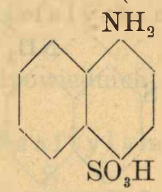


Sulfokwasy naftylaminów.

Amidosulfokwasy naftalinu otrzymuje się przez sulfurowanie naftylaminów, redukcyę nitrosulfokwasów naftalinu i przez ogrzewanie sulfokwasów naftolów z amoniakiem.

Ze czternastu przewidywanych przez teoryę monosulfokwasów naftylaminu znane są siedm sulfokwasów α-naftylaminu i cztery sulfokwasy β-naftylaninu.

4-Sulfokwas 1-naftylaninu (kwas naftionowy):

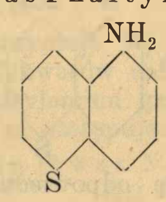


odkryty przez Piria. Kwas ten otrzymuje się w dobrej wydajności przy spiekaniu siarczanu α-naftylaminu (z dodatkiem kwasu szczawiowego) do 180°. Krystalizuje się z wody z $^1/_2$ cząsteczki wody w błyszczących igiełkach trudno rozpuszczalnych w wodzie.

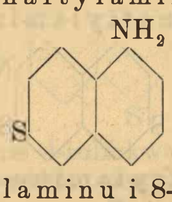
Sól sodowa (sól naftionowa) krystalizuje się z wody z 4 cząsteczkami wody w duże płytki.

Przy ogrzewaniu suchej soli naftionowej z 4 częściami naftalinu do punktu wrzenia tego ostatniego otrzymuje się podług G. Schultza sól sodową (izomeron naftionowy) 2-sulfokwasu 1-naftylaminu.

Kwas naftionowy przemienia się także przez dłuższe ogrzewanie z kwasem siarkowym w 5-sulfikwas-1-naftylaminu (kwas Laurent'a):

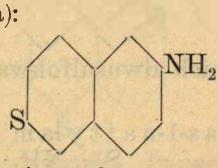


a wreszcie w 6-sulfokwas naftylaminu:

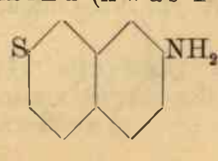


7-sulfokwas-1-naftylaminu i 8-sulfokwas-1-naftylaminu (perikwas) otrzymuje się przez redukcyę odpowiednich sulfokwasów nitronaftalin (p. wyżej).

Z sulfokwasów β-naftylaminu ważnemi są 6-sulfokwas 2-naftylaminu (kwas Brönnera):



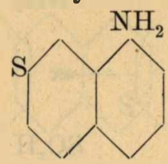
i 7-sulfokwas 2-naftylaminu (kwas F lub δ-kwas):



otrzymuje się je przez ogrzewanie odpowiednich sulfokwasów β-naftolu z amoniakiem pod zwiększonem ciśnieniem.

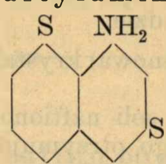
Z polysulfokwasów naftylaminów należy wymienić następujące:

4,7-dwusulfokwas 1-naftylaminu (kwas Dahla):

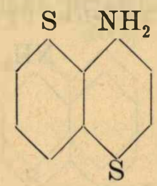


otrzymywany przez sulfurowanie kwasu naftionowego dymiącym kwasem siarkowym.

3,8-dwusulfokwas 1-naftylaminu:

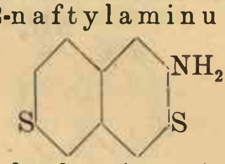


i 4,8-dwusulfokwas 1-naftylaminu (α-dwusulfokwas naftylaminu S):

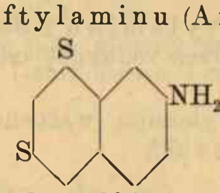


otrzymuje się przez redukcyę odpowiednich nitrosulfokwasów naftalinu (p. wyżej).

3,6-dwusulfokwas 2-naftylaminu (Amido R kwas):

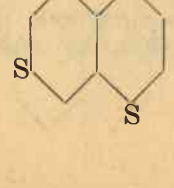


i 6,8-dwusulfokwas 2-naftylaminu (Amido G kwas):

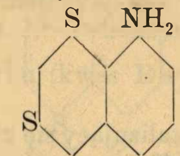


otrzymuje się z odpowiednich dwusulfokwasów β-naftolu przez ogrzewanie z amoniakiem.

3,6,8-trójsulfokwas-1-naftylaminu (kwas Kocha):

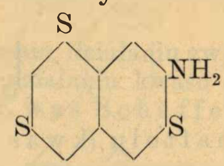


i 4,6,8-trójsulfokwas-1-naftylaminu:



tworzą się przez redukcyę odpowiednich trójsulfokwasów nitronaftalinu (p. wyżej).

3,6,8-trójsulfokwas 2-naftylaminu:



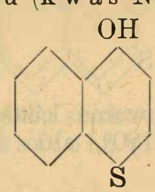
otrzymuje się przez gotowanie z amoniakiem pod zwiększonem ciśnieniem trójsulfokwasu β-naftolu otrzymanego przez sulfurowanie dwusulfokwasów R i G β-naftolu (p. niżej).

Sulfokwasy naftolów.

Sulfokwasy naftolów otrzymuje się albo przez sulfurowanie tych ostatnich lub topienie polysulfokwasów naftalinu lub też ząstąpienie grup amidowych w sulfokwasach naftylaminu grupami hydroksylowemi.

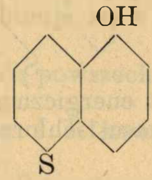
Dla przemysłu ważnemi są następujące połączenia:

4-sulfokwas-1-naftolu (kwas Nevilla i Winttera):



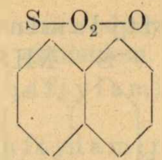
tworzy się przez przygotowanie 4-sulfokwasu-1-dwuazonaftalinu lub ogrzewanie kwasu naftionowego, wreszcie przez ogrzewanie 4-sulfokwasu-1-chloronaftalinu z wodzianem sodu.

Izomeryczny 5-sulfokwas-1-naftolu (kwas Clewego):



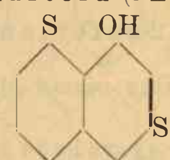
otrzymuje się przez gotowanie związku dwuazowego z kwasem Laurenta. Przy topieniu tegoż z wodzianem sodu nie otrzymuje się kwasu Clewego lecz 8-amido-1-naftol.

8-sulfokwas-1-naftolu otrzymany z 8-sulfokwasu-1-naftylaminu (p. wyżej) istnieje tylko w postaci swych soli. Wolny kwas daje w chwili tworzenia bezwodnik Naftosulfonu:

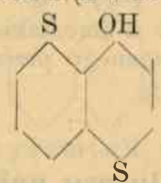


destylujący bez rozkładu i krystalizujący się z benzolu w błyszczących kryształach o punkcie topliwości 154⁰.

3,8-d w u s u l f o k w a s-1-n a f t o l u (ε-k w a s):



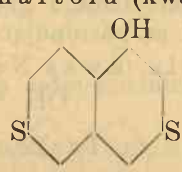
i 4,8-d w u s u l f o k w a s-1-n a f t o l u (k w a s S c h ö l l k o p f a).



tworzą się przez przygotowanie odpowiednich dwusulfokwasów dwuazonaftalinu,

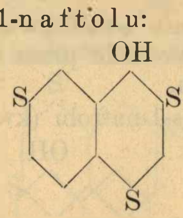
Kwas Schölkopfa powstaje najlepiej przez sulfurowanie naftosulfonu.

3,6-d w u s u l f o k w a s-1-n a f t o l u (kwas Gürckego i Rudolpha):



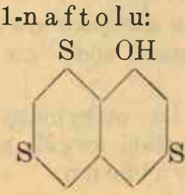
otrzymuje się albo przez ogrzewanie 1,3:6-trojsulfokwasu naftalinu (p. wyżej) z wodzianem sodu do 180⁰, albo 3,6-dwusulfokwasu-1-naftylaminu z wodą do 180⁰.

2,4,7-t r ó j s u l f o k w a s-1-n a f t o l u:



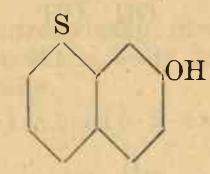
powstaje jako główny produkt energicznego sulfurowania α-naftolu a tworży się także z 2,4,7-trojsulfokwasu-1-chloronaftalinu przy ogrzewaniu z wodzianem sodu do 150⁰.

3,6,8-t r ó j s u l f o k w a s-1-n a f t o l u:

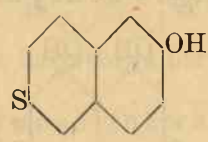


tworzy się przez przygotowanie połączenia dwuazowego z 3,6,8-trójsulfokwasu.1-naftylaminu. Jestto materyał do wyrobu t. zw. kwasu chromotropowego (3,6-dwusulfokwasu 1,8-dwuoksynaftalinu).

8-Sulfokwas-2-naftolu (kwas Bayera, kwas kroceinowy):

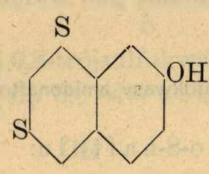


otrzymuje się przy umiarkowanem działaniu zwyczajnego kwasu siarkowego na β-naftol. Przy dalszem działaniu kwasu siarkowego tworzy się zeń 6-sulfokwas-2-naftolu. (Kwas Schäffera):



Pierwszy z tych kwasów nie działa na dwuazoksylol w rozcieńczonym rostworze (Pfaff), natomiast łączy się z nim w roztworze stężonym (G. Schultz).

Nadmiar kwasu siarkowego przemienia kwas kroceinowy i kwas Schäffera w 6,8-dwusulfokwas-2-naftolu t. zw. γ-kwas:



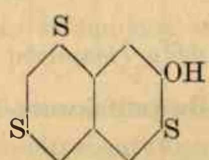
który przy dłuższem działaniu kwasu siarkowego, podobnie jak kwas Schäffera w 3,6-dwusulfokwas-2-naftolu (R kwas):



się przemienia. γ-kwas nie kombinuje się z dwuazoksylem w rozcieńczonym roztworze.

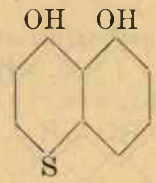
Sól sodową γ-kwasu nazywają powszechnie G solą, sól sodową R kwasu — R solą.

Przez sulfurowanie G kwasu i R kwasu tworzy się 3,6,8-trójsulfokwas-2-naftolu:



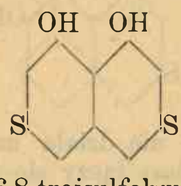
Sulfokwasy dwuoksynaftalinu.

Sulfokwas 1,8-dwuoksynaftalinu (dwuoksysulfokwas naftalinu S):



otrzymuje się przez topienie 4,8-dwusulfokwasu-1-naftolu z wodzianem sodu.

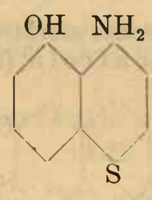
3,6-dwusulfokwas-1,8-dwuoksynaftalinu (kwas chromotropowy):



tworzy się przez stopienie 3,6,8-trojsulfokwasu-1-naftolu z wodzianem sodu. Otrzymać go można także przez ogrzewanie dwusulfokwasu amidonaftolu H (p. niżej) albo 3,6-dwusulfokwasu-1,8-dwuamidonaftalinu z rozcieńczonym kwasem lub alkaliami pod zwiększonem ciśnieniem.

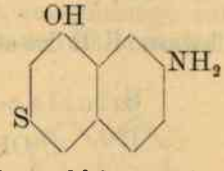
Sulfokwasy amidonaftolów.

4-sulfokwas-1-amido-8-naftolu:



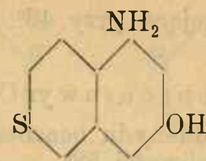
otrzymuje się przez stopienie dwusulfokwasu α-naftylaminu S z wodzianem potasu.

6-sulfokwas-2-amido-8-naftolu (sulfokwas amidonaftolowy):



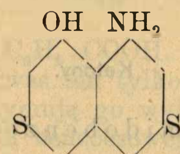
powstaje przez stopienie 8,6-dwusulfokwasu-2-naftolaminu (amido g kwasu) z wodzianem sodu.

Kwas izomeryczny: 6-sulfokwas-1-amido-2-naftolu:



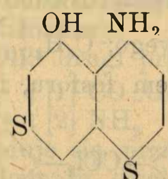
tworzy się przez rodukcyę nitrozwiązku otrzymanego z kwasu Schäffera. Jego sól sodowa (z $2^1/_2$ cząsteczkami wody krystalicznej) jest to eikonogen, wywoływacz fotograficzny.

3,6-dwusulfokwas-1-amido-2-naftolu (dwusulfokwas amidonaftolu H):



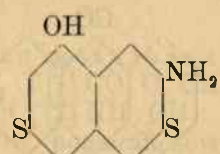
otrzymuje się przez stopienie 3,6,u-trojsulfokwasu-1-naftylaminu z wodzianem sodu.

Izomeryczny kwas 4,6-dwusulfokwas-1-amido-8-naftolu (dwusulfokwas amidonaftolu K):



powstaje w takiż sposób z 4,6,8-trójsulfokwasu-1-naftylaminy.

Analogicznie otrzymuje się 3,6-dwusulfokwas-2-amido-8-naftolu 2R:



z 3,6,8-dwusulfokwasu-2-naftylaminu.

Aldehydy.

Aldehyd benzoesowy (olejek gorzkich migdałów): $C_6H_5 . COH$ jest produktem rozkładu glykozydu amygdaliny $C_{20}H_{37}NO_{11}$ zawartego w gorzkich migdałach, w pestkach wisien, moreli i t. p. Sztucznie otrzymuje go się przeważnie przez gotowanie chlorku benzolu z alkaliami.

Bezbarwna silnie światło załamująca ciecz wrząca przy 180°. Znajduje zastosowanie do celów perfumeryjnych i do wyrobu barwników.

Aldehyd o-nitrobenzoesowy: $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]\ COH \\ [2]\ NO_2 \end{array} \right.$

otrzymuje się przez utlenie o-nitrobenzyloaniliny do o-nitrobenzylidenoaniny i rozszczepienie tej ostatniej.

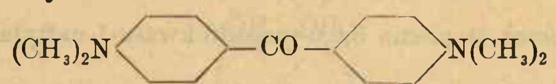
Jasno żółte igły topniejące przy 46°. Z acetonem i ługiem sodowym daje indygo.

Aldehyd m-nitrobenzoesowy: $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ COH \\ [3]\ NO_2 \end{cases}$ tworzy się przez nitowanie aldehydu benzoesowego i krystalizuje w jasnożółtych igłach o punkcie topliwości 58°.

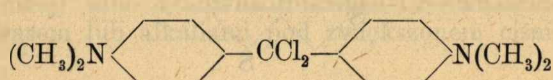
Aldehyd p-nitrobenzoesowy: $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ COH \\ [4]\ NO_2 \end{cases}$ otrzymuje się przez gotowanie chlorku p-nitrobenzylowego z azotanem ołowiu. Długie bezbarwne pryzmatyczne kryształy o punkcie topl. 107°.

Ketony.

Czterometylodwuamidobenzofenon:

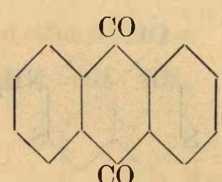


otrzymuje się przez działanie fosgenu $COCl_2$ na dwumetyloanilinę przyczem nasamprzód z jednej cząsteczki dwumetyloaniliny powstaje chlorek kwasu dwumetyloamidobezoesowego: $C_6H_4 \begin{cases} N(CH_3)_2 \\ COCl \end{cases}$ (płytki o punkcie topliwości 179°), dający z chlorkiem fosforu, fosgenem i podobnemi ciałami chlorek:



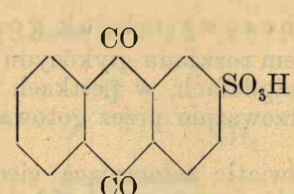
który z zasadami trzeciorzędowemi tworzy barwniki trójfenylometanowe.

Antrachinon:



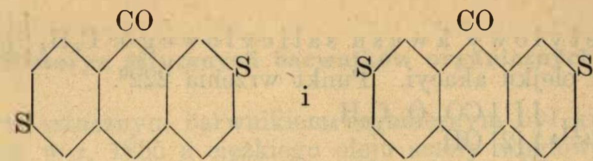
przygotowuje się przez utlenienie antracenu dwuchromianem potasu i kwasem siarkowym. Długie żółte łatwo sublimujące igły o punkcie topl. 277°.

Dymiący kwas siarkowy wytwarza zeń monosulfokwas antrachinonu:



którego dobrze krystalizująca srebrzysto biała sól sodowa służy do fabrykacyi alizaryny.

Dalsze działanie kwasu siarkowego prowadzi do dwu dwusulfokwasów antrachinonu (α i β):



z których otrzymuje się przez odpowiednie reakcye flawopurpurynę i antrapurpurynę.

Kwasy.

Kwas benzoesowy: $C_6H_5 . COOH$.

Niegdyś otrzymywano kwas ten tylko z żywicy benzoesowej i z kwasu hipurowego. Obecnie otrzymują go wyłącznie z toluolu. Można w tym celu wychodzić już z aldehydu benzoesowego już z trójchlorku benzoesowego $C_6H_5 . CCl_3$.

Długie igły o punkcie topliwości 120°.

Chlorek fosforu działając na kwas benzoesowy wytwarza chlorek benzoylu.

Przez nitrowanie kwasu benzoesowego tworzą się przeważnie kwasy m-nitrobenzoesowy i o-nitrobenzoesowy.

Pierwszy topi się przy 142° drugi przy 147°.

Kwas antranilowy: $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ CO\ .OH \\ [2]\ NH_2 \end{cases}$

(punkt topliwości 145°) otrzymuje się przez redukcyę kwasu o-nitrobenzoesowego lepiej jednak z ftaloimidu działaniem podchlorynu wapna (wapna bielącego). Służy do wyrobu indyga.

Eter metylowy kwasu antranilowego: $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ CO.OCH_3 \\ [2]\ NH_2 \end{cases}$

punkt topliwości 24,5° i

Eter metylowy kwasu metyloantranilowego:

$$C_6H_4 \begin{cases} [1]\ CO\ .\ O\ .\ CH_3 \\ [2]\ NH\ .\ CH_3 \end{cases}$$

są składnikami olejku kwiatów pomarańczowych i innych eterycznych olejków.

Kwas m-amidobenzoesowy $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ CO\ .\ OH \\ [3]\ NH_2 \end{cases}$

z kwasu m-nitrobenzoesowego. Igły o punkcie topl. 173—174°.

o-Benzoylosulfimid $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ CO \\ [2]\ SO_2 \end{cases} > NH$

otrzymuje się przez utlenienie o-toluolosulfamidu przyczem początkowo tworzący się kwas o-sulfamidobenzoesowy przechodzi w swój bezwodnik. Punkt topliwości 224°. 500 razy słodszy od cukru trzcinowego. W sprzedaży jako surogat cukru pod nazwą Sacharyny. Do niedawna ogolnie stosowany preparat podlega obecnie ograniczeniom.

Kwas salicylowy: $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ COOH \\ [2] OH \end{cases}$

otrzymuje się przez ogrzewanie do 140° soli sodowej kwasu karbolowego z bezwodnikiem węglowym pod ciśnieniem zwiększonem. Punkt topl. 156°.

Środek przeciwgnilny, a zarazem materyał do wyrobu barwników.

E t e r m e t y l o w y k w a s u s a l i c y l o w e g o: $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ CO.O.CH_3 \\ [2]\ OH \end{cases}$
jest zawarty w olejku akacyi. Punkt wrzenia 222°.

S a l o l: $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ CO.O.C_6H_5 \\ [2]\ OH \end{cases}$
środek przeciwreumatyczny.

O r t o f o r m: $C_6H_3 \begin{cases} [1]\ CO_2.CH_3 \\ [2]\ OH \\ [3]\ NH_2 \end{cases}$
(o punkcie topliwości 120°) eter metylowy kwasu p-amido-m-oksybenzoesowego; stosowany jako miejscowy środek znieczulający, szczególnie przy oparzeniach. Do tegoż celu służy.

N o w y o r t o f o r m: $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ CO_2.CH_3 \\ [2]\ NH_2 \\ [3]\ OH \end{cases}$
(punkt topliwości 142°) otrzymywany z kwasu m-amido-p-oksybenzoesowego.

K w a s y k r e z o t y n o w e (oksytoluylowe) otrzymuje się w podobny sposób z krezolów jak kwas salicylowy z fenolu.

B e z w o d n i k k w a s u f t a l o w e g o: $C_6H_4 \begin{cases} [1]\ CO \\ [2]\ CO \end{cases} > O$
otrzymuje się przez utlenienie naftalinu.

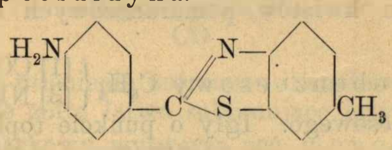
Jako środki utleniające służą dwuchromian potasu i kwas siarkowy lub też kwas siarkowy i siarczan rtęci. Ostatni sposób wykonywa się przy temperaturze wyższej; wydzielający się kwas siarkowy zamienia się ponownie w kwas siarkowy.

Bezwodnik kwasu ftalowego (kwas ftalowy handlu) topi się przy 128° a wrze przy 285°. Amoniak przemienia go w f t a l i m i d kwasu ftalowego:

$$C_6H_4 \begin{cases} [1]\ CO \\ [2]\ CO \end{cases} > NH$$

(punkt topliwości 228°) dający z podchlorynem wapna (chlorkiem bielącym) kwas antranilowy.

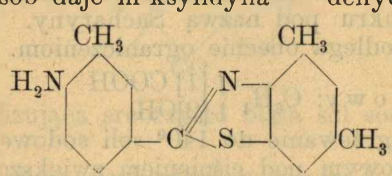
D e h y d r o t i o p-t o l u i d y n a:



otrzymywana przez stopienie 2 cząsteczek p-toluidyny z 4 atomami siarki na 180°. Punkt topliwości 191°.

Przy ogrzewaniu p-toluidyny z nadmiarem siarki tworzy się z a s a d a p r y m u l i n y (Green).

W podobny sposób daje m-ksylidyna — dehydrotio m-ksylidynę:



o punkcie topl. 107°.

Historya sztucznych barwników organicznych.

Pierwszym sztucznym barwnikiem organicznym był kwas pikrynowy wytwarzany już w r. 1855 z ciężkiego oleju smoły węglowej.

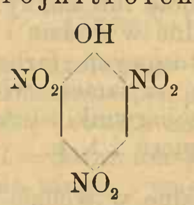
Odkrycie moweiny przez W. H. Perkina w r. 1859 i fuksyny przez Verguina położyły fundament pod dzisiejszą fabrykacyę farb anilinowych, która się nadzwyczajnie szybko rozwinęła pod wpływem teoryi benzolowej Aug. Kekulégo. Najprzód odkryto barwniki trójfenylometanów (fuksynę, fiolet Hofmana, błękit anilinowy) i rozpoczęto ich fabrykacyę. Za nimi w r. 1868 podążyła sztuczna alizaryna (Graebe i Liebermann), w r. 1871 fluoresceina (Bayera), w r. 1873 wielka rzesza barwników azowych (Griess, Witt, Caro, Roussim). Z wybitnych epokowych odkryć należy wymienić: 1877 błękit metylenowy (Caro), 1878 błękit alizarynowy (Brunck), ceruleinę, zieleń malachitową (Döbner i O. Fiszer), ponceaux (Baum), 1879 żółtą naftolową S (Caro), Biebricha-Scharlach (Nietzki), 1880 indygo (Baeyer), 1881 gallocyaninę (H. Köchlin), 1882 żółtą chinolinową (Jacobsen), indygo z aldehydu o-nitrobenzoesowego (Baeyer i Drewsen), 1883 barwniki fosgenowe, auraminę (Kern, Caro), 1884 congo (Böttiger), 1887 żółtą alizarynową G G (Nietzki), Chrysofeninę (Bender), 1890 indygo z fenyloglycyny (Heumann), 1893 czerń Vidala (Vidal).

Obecnie istnieje około 70 fabryk wyrabiających barwniki sztuczne ze smoły węglowej. Wartość ich rocznej produkcyi wynosi około 100 milionów rubli. Na same niemcy przypada około $^4/_5$ tej summy. (C. Glaser [1]).

Sztuczne barwniki organiczne zwykle zwane anilinowemi rozróżnia się najdogodniej podług zawartych w nich grup chromoforowych (barwotwórczych).

1. Barwniki z grupami nitrowemi.

K w a s p i k r y n o w y (t r ó j n i t r o f e n o l).



ma obecnie mniejsze znaczenie jako żółty barwnik (na wełnę i jedwab) niż jako środek wybuchowy.

Kwas pikrynowy otrzymuje się z fenolu lub z sulfokwasu fenolu przez nitrowanie i tworzy pryzmatyczne kryształy o punkcie topl. 122°.

Środki redukcyjne wytwarzają zeń kwas pikraminowy:

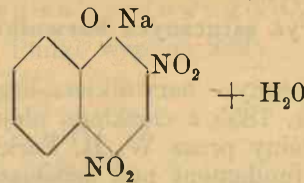
$$C_6H_2(NH_2)(NO_2(_2OH$$

stosowany do fabrykacyi farb azowych.

Kwas pikrynowy barwi włókna zwierzęce (jedwab i wełnę) w obecności kwasu siarkowego. Zabarwienia posiadają mało trwałości.

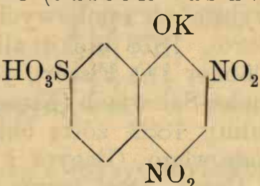
[1]) Chem. Ind. (1903) 26. 282.

Żółta Martiusa (dwunitro-α-naftol):



otrzymuje się przez działanie kwasu azotowego na niektóre pochodne α-naftolu np.: na α-sulfokwas-naftolu NW, albo lepiej nitrozopochodną tegoż. Żółte igły o punkcie topliwości 138°. Służy do farbowania wełny, a także lakierów spirytusowych i makaronu.

Żółta naftolowa S (sulfokwas-dwunitro-α-naftolu):



otrzymuje się działaniem kwasu azotowego na trójsulfokwas-α-naftolu. Barwi wełnę w kwaśnej kąpieli.

2. Barwniki stylbenowe.

Działaniem ługu sodowego na sulfokwas p-nitrotoluolu powstaje zależnie od warunków żółta słoneczna (Sonnengelb Waltera) lub żółta bezpośrednia (Directgelb G Heppa). Obydwa barwią bawełnę w kąpieli zadanej solą kuchenną.

3. Barwniki azowe.

Barwniki azowe tworzą się przez działanie (kombinacyę, kuplowanie) związków dwuazowych na fenole lub aminy.

Rozróżnia się rozpuszczalne w wodzie i nierozpuszczalne. Pierwsze służą do wyrobu lakierów spirytusowych, farbowania olejów, tłuszczów i t. p.; niektóre z nich wytwarza się na samem włóknie (np. czerwień paranitranilinową). Rozpuszczalne azobarwniki służą do celów farbiarstwa i drukarstwa, farbowania skór, papiern i t. p.

a) Nierozpuszczalne w wodzie barwniki azowe:

Amidoazobenzol: $C_6H_5 - N = N - C_6H_4NH_2$ i

Amidoazotoluol: $C_6H_4(CH_3) - N = N - C_6H_3(CH_3)NH_2$ otrzymuje się działaniem dwuazoamidobenzolu na chlorowodzian aniliny względnie dwuazoamidotoluolu na chlorowodzian o-toluidyny.

Obydwa służą do farbowania lakierów, tłuszczów (masła) i t. p. i do fabrykacyi sulfokwasów (żółta trwała: Echtgelb).

Ostatnie służą do farbowania lub też do wyrobu barwników dizazowych (np. szkarłatu kroceinowego).

Inne nierozpuszczalne barwniki azowe wytwarzane przez kombincyę soli dwuazobenzolu z rezoryną lub β-naftolem, a również stosowane do farbowania lakierów i tłuszczów noszą nazwy Sudan G, Sudan I, Carminnaphta i inne.

Czerwień p-nitranilinowa: $C_6H_4 <{NO_2 \atop N=N-C_{10}H_6OH}$ otrzymuje się przez działanie chlorku lub siarczanu p-nitrodwuazobenzolu na włókno (bawełniane) nasycone solą sodową β-naftolu. Barwnik wytworzony tym sposobem jest bardzo podobny do czerwieni alizarynowej (tureckiej). Zasady podobne do p-nitroaniliny dają podobne zabarwienia.

b) W wodzie rozpuszczalne barwniki azowe.

Nieliczne barwniki azowe są solami zasad. Barwią one wełnę, jedwab i skórę bezpośrednio, bawełnę natomiast po uprzedniem zaprawieniu jej taniną i emetykiem (zasadowe barwniki azowe).

Inna klasa barwników azowych, a mianowicie sole sodowe sulfokwasów znajduje prawie wyłączne zastosowanie do farbowania włókien zwierzęcych w kwaśnej kąpieli (kwaśne barwniki azowe).

Niektóre kwaśne barwniki azowe barwią włókna zaprawione chromową zaprawą albo też zostają wyfarbowane na wełnie w kąpieli kwaśnej a później chromowane (zaprawowe barwniki azowe).

Liczne barwniki azowe, również sole sulfokwasów posiadają własność bezpośredniego barwienia włókien roślinnych, a także zwierzęcych w obecności soli (glauberskiej, kuchennej) (bezpośrednie substantywne barwniki azowe).

α) Zasadowe barwniki azowe.

Chryzoidyna, chlorowodzian dwuamidoazobenzolu:

$$C_6H_5.N=N-C_6H_3\left\{{NH_2 \atop NH_2}\right.$$

otrzymuje się przez działanie chlorku dwuazobenzolu na chlorowodzian m-fenylenodwuaminu. Barwi zaprawioną bawełnę na kolor pomarańczowy.

Brunat Bismarka: $C_6H_4\left\{{N=N.C_6H_3\left\{{NH_2 \atop NH_2}\right. \atop N=N.C_6H_3\left\{{NH_2 \atop NH_2}\right.}\right.$

tworzy się przy działaniu kwasu azotowego na m-fenylenodwuamin. Pierwszy azobarwnik posiadający znaczenie techniczne. W handlu od r. 1863. Barwi wełnę, skórę i tanizowaną bawełnę na kolor czerwonobrunatny.

Błękit indoinowy R = Safranina + β-naftol.

Barwi bawełnę zaprawioną taniną i emetykiem na kolor podobny do koloru indyga. Przez redukcyę pyłem cynkowym powstaje safranina. Reakcyi tej używa się w celu otrzymywania czerwonych wywabów na tle niebieskiem (chlorkiem cynawym).

β) Kwaśne barwniki azowe.

Najważniejsze są następujące:

Kroceinowy oranż (Brillantorange G, Ponceau 4 GB) = anilina + sulfokwas β-naftolu Schäffera.

Ponceau 2 G = anilina + dwusulfokwas-β-naftolu R.

Orange G = anilina + dwusulfokwas-β-naftolu γ.

Brillantorange R = ksylidyna + dwusulfokwas-β-naftolu Schäffera.

Ponceau 2 R = ksylidyna + dwusulfokwas-β-naftolu R.

Bordeaux B (trwała czerwona B) = α-naftylamin + dwusulfokwas-β-naftolu R.

Żółta metanilowa = kwas m-sulfanilowy + dwufenyloamin.

Orange IV = kwas p-sulfanilowy + dwufenyloamin, od działania kwasu azotowego staje się żółtszy i trwalszy na kwasy (żółta azowa, kurkumeina).

Tartrazyna otrzymuje się przez działanie 2 cząsteczek sulfokwasu p-fenylohydrazyny na kwas dwuoksywinny. Piękny, żółty często stosowany na wełnę i jedwab barwnik.

Orange II = kwas sulfanilowy + β-naftol.

Azorubin = kwas naftionowy + dwusulfokwas α-naftolu NW.

Czerwona trwała A (Echtroth) = sulfokwas naftylaminu + β-naftol.

Amarant = kwas naftionowy + dwusulfokwas β-naftolu R.

Czarna naftolowa. Rozmaite marki czerni naftolowej otrzymuje się w ten sposób, że kombinuje się sulfokwasy naftylaminów z α-naftylaminem, dwuazotuje otrzymany barwnik i znów kombinuje z sulfokwasem naftolu lub naftylaminem.

np.: Czarna naftolowa 6B = dwusulfokwas α-naftolu + α-naftylaminu + dwusulfokwas β-naftolu R.

γ) Barwniki azowe zaprawowe.

Przeważnie do farbowania wełny na zaprawie chromowej.

Żółta alizarynowa GG = m-nitroanilina + kwas salicylowy.

Czerwona na sukno (Tuchrot) rozmaite gatunki z amidoazobenzolu wzgl. amidoazotoluolu i sulfokwasów naftolów.

Czarna diamentowa (Diamantschwarz) kwas amidosalicylowy + α-naftylaminu + sulfokwas α-naftolu NW.

Chromotropy rozmaite gatunki z połączeń dwuazowych i 3,6-dwusulfokwasu 1,8-dwuoksynaftalinu, przeważnie czerwone barwniki barwiące włókno zaprawione chromem na kolory od fioletowego do czarnego.

δ) Bezpośrednie (substantywne) barwniki azowe.

Niektóre z nich są barwnikami monoazowymi (erika, guanina i podobne); większość otrzymuje się natomiast przez dwuazowanie p-dwuaminów rzędu dwufenylowego (benzydyny, tolidyny, dwuamizydyny) i kombinacyę z sulfokwasami naftylaminów i naftolów.

Najważniejsze ostatniej kategoryi:

Kongo = benzydyna $<$ kwas naftionowy. / kwas naftionowy.

Benzopurpuryna 4B = tolidyna $<$ kwas naftionowy. / kwas naftionowy.

Chryzamina G = benzydyna $<$ kwas salicylowy. / kwas salicylowy.

Benzoazuryna G = dwuanizydyna $<$ sulfokwas α-naftolu NW. / sulfokwas α-naftolu NW.

Diaminreinblau = dwuanizydyna $<$ dwusulfokwas amidonaftolu H. / dwusulfokwas amidonaftolu H.
(czysty błękit dwuaminowy).

Zieleń dwuaminowa: p-nitroanilina \ dwusulfokwas amidonaftolu H / benzydyna \ kwas salicylowy.

Czarna Kolumbia = tolidyna < dwusulfokwas amidonaftolu 2 R + dwuamin toluylenu. \ dwuamin toluylenu.

Barwniki wytwarzane na włóknie.

Niektóre barwniki ostatnio omawianej kategoryi, a mianowicie zawierające wolne grupy aminowe, można dwuazować na włóknie. Otrzymane w ten sposób dwuazowane barwniki przepuszcza się przez alkaliczne roztwory naftolów lub naftylaminów i wywołuje (rozwija) ciemniejsze i trwalsze zabarwienia. Do takich barwników należą w szczególności dizazobarwniki powstające z kombinacyi, w skład których wchodzą sulfokwas amidonaftolu γ lub dwusulfokwas amidonaftolu H.

Ciemniejsze i trwalsze zabarwienia można także osiągnąć gdy włókna zabarwione barwnikami bezpośredniemi poddajemy działaniu związków dwuazowych (szczególnie p-nitrodwuazobenzolu). Otrzymuje się t. zw. benzonitrolowe barwniki.

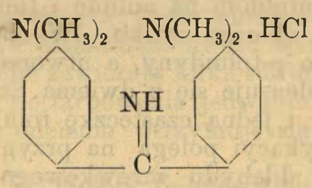
Barwnikiem wywołanym jest np.:

Czarna dwuaminowa RO = benzydyna < sulfokwas amidonaftolu γ / sulfokwas amidonaftolu γ.

Odpowiednim wywoływaczem są: β-naftol, eter amidonaftolu, m-fenyledwuamin.

4. Auraminy.

Na uwagę zasługuje szczególnie zwykła auramina.



otrzymywana przez ogrzewanie czterometylodwuamidodwufenylometanu z siarką w strumieniu amoniaku.

Auramina zabarwia wełnę, jedwab i zaprawioną bawełnę na piękny żółty kolor. Szczególnie często znajduje zastosowanie do farbowania papieru.

Przy gotowaniu z kwasem solnym auramina rozkłada się na salmiak i czterometylodwuamidobenzofenon.

5. Barwniki trójfenylometanowe.

Zieleń malachitowa: $3\,C_6H_5 . C \begin{cases} -C_6H_4 . N(CH_3)_2 \\ =C_6H_4 . N(CH_3)_2Cl \end{cases} + 2\,ZnCl + 2\,H_2O$

(względnie szczawian) otrzymuje się przez kondensacyę aldehydu benzoesowego z dwumetyloaniliną i utlenienie tworzącego się przy tej kondensacyi czterometylodwuamidotrójfenylometanu.

Zabarwia wełnę, jedwab, jutę, skórę i taninowaną bawełnę na piękny lecz nietrwały kolor zielony. Barwnik o podobnym składzie lecz otrzy-

mywany z dwuetyloaniliny znajduje się w handlu jako siarczan pod nazwą zieleni brylantowej (Brillantgrün).

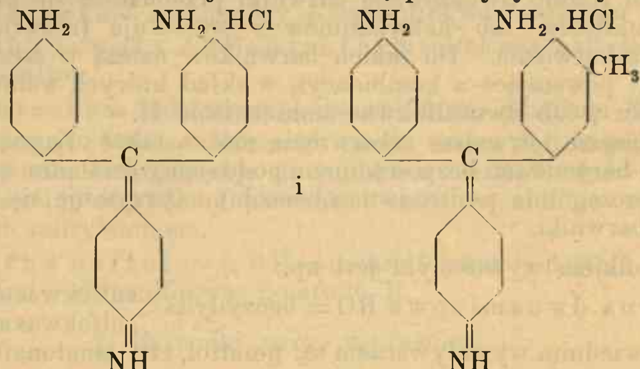
Zieleń świetlna (Lichtgrün) SF otrzymuje się przez kondensacyę aldehydu benzoesowego z benzyloetyloaniliną, sulfurowanie i utlenienie produktu kondensacyi.

Zielony barwnik zabarwiający wełnę i jedwab w kwaśnej kąpieli.

Błękit patentowany (Patentblau) w rozmaitych markach będących produktami kondensacyi aldehydu m-oksybenzoesowego z dwuetyloaniliną lub etylobenzyloaniliną.

Piękne, opalizujące dość trwałe na światło barwniki.

Fuksyna. Techniczna jest mieszaniną p-fuksyny i zwykłej fuksyny:



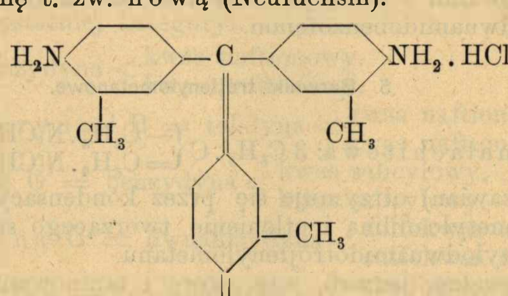
p-fuksyna. fuksyna.

Dawniejsze sposoby fabrykacyi fuksyny polegają na utlenianiu mieszaniny aniliny i toluidyny kwasem arsenowym lub też działaniu mieszaniny nitrobenzolu i nitrotoluolu na anilinę i toluidynę i ich chlorowodziany w obecności żelaza i chlorku cynku. W obudwu sposobach utlenieniu podlega grupa metylowa p-toluidyny, a utworzony w ten sposób aldehyd p-aminobenzoesowy kondensuje się z dwiema cząsteczkami aniliny lub też jedną cząsteczką aniliny i jedną cząsteczkę toluidyny.

Nowy sposób fabrykacyi polega na przygotowaniu dwuamidodwufenylometanu z aniliny i aldehydu mrówkowego i działaniu nań aniliny w obecności środków utleniających.

Fuksyna krystalizuje się w pięknych kryształach o połysku muchy hiszpańskiej, rozpuszczalnych w wodzie z czerwonem zabarwieniem i farbujących wełnę, jedwab i zaprawioną bawełnę.

Stosując sposób aldehydowy do o-toluidyny otrzymuje się łatwiej rozpuszczalną fuksynę t. zw. nową (Neufuchsin):



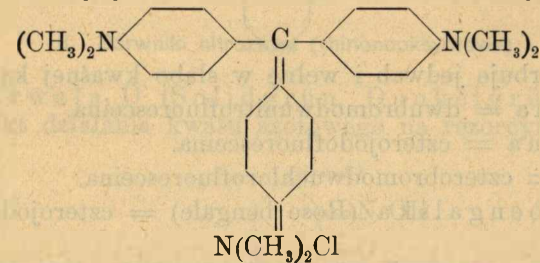
Dymiący kwas siarkowy wytwarza z fuksyną sulfokwas (przeważnie trójsulfokwas). Sól sodowa tegoż stanowi fuksynę S handlu. Barwnik ten znajduje zastosowanie na wełnę i jedwab.

Fiolet metylowy (Methylviolett) (przeważnie pochodna pięciometylowa ale zawierająca czterometylową i sześciometylową) otrzymuje się przez utlenienie dwumetyloaniliny i fenolu siarczanu miedzi w obecności soli i powetrza. Odcień fioletu staje się bardziej przez benzylowanie niebieskim. (Fiolet benzylowy).

Zabarwia wełnę, jedwab i zaprawioną bawełnę na kolor czerwonawofioletowy.

Bardziej niebiesko barwiącym produktem jest fiolet kryształowy, (etylowy) otrzymywany przez działanie czterometylo lub czterometylodwuamidobenzofenonu na dwumetylo lub dwumetyloanilinę i chlorek fosforu.

Fiolet kryszałowy jest chlorowodzianem sześciometylo-p-rozaniliny:



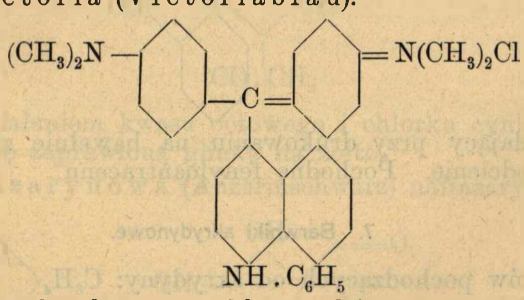
Błękit anilinowy (Anilinblau). Ogrzewając techniczne zasady rozanilinowe z aniliną i kwasem benzoesowym możemy po kolei zastąpić wszystkie trzy grupy amidowe rozaniliny grupami fenylowemi. Otrzymuje się naprzód czerwonofioletowe, wreszcie niebieskie rozpuszczalne w spirytusie barwniki, dające pod działaniem kwasu siarkowego sulfokwasy.

Sole tych ostatnich, o ile zawierają kilka sulfogrup (błękit wodny, Wasserblau) używa się do farbowania jedwabiu i zaprawionej bawełny.

Najczystsze niebieskie odcienie otrzymuje się za pomocą p-rozanilinowych pochodnych.

Formylviolet S4B, piękny fioletowy barwnik na wełnę, otrzymuje się przez kondensacyę sulfokwasu etylobenzyloaniliny z aldehydem mrówkowym i utlenienie powstałego sulfokwasu dwuetylodwubenzylodwuamidodwufenylometanu z dwuetyloaniliną.

Błękit Victoria (Victoriablau):



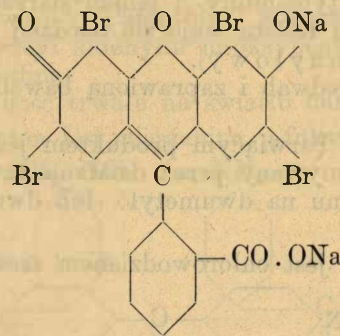
otrzymuje się przez kondensacyę chlorowodzianu czterometylodwuamidobenzofenonu z fenylo-α-naftylaminem.

Piękny niebieski barwnik na wełnę i jedwab.

6. Eozyna i barwniki pokrewne.

Przy stapianiu rezoryny z bezwodnikiem ftalowym otrzymuje się fluoresceinę.

Z niej przez bromowanie i przemianę w sól sodową otrzymuje się eozynę:



Barwnik farbuje jedwab i wełnę w słabo kwaśnej kąpieli.

Safrozyna = dwubromodwunitrofluoresceina.

Nytrozyna = czterojodofluoresceina.

Floksyna = czterobromodwuchlorofluoresceina.

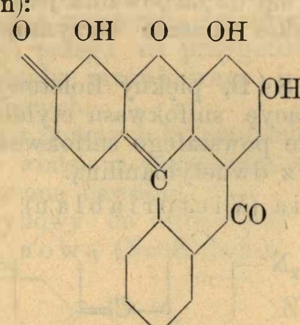
Różowa bengalska (Rose bengale) = czterojododwuchlorofluoresceina.

Rodanina otrzymuje się przez stopienie bezwodnika ftalowego z dwumetylo lub dwuetyloamidofenolem.

Barwniki powyższe są trwalsze od eozyny.

Galeina otrzymywana przez stopienie bezwodnika ftalowego z kwasem galusowym względnie z pyrogallolem. Pod wpływem stężonego kwasu siarkowego przy 200^0 daje

Ceruleinę (Coerulein):

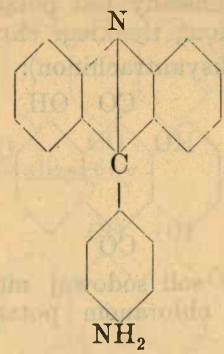


Barwnik dający przy drukowaniu na bawełnie z octanem chromu trwałe zielone odcienie. Pochodne fenyloantracenu.

7. Barwniki akrydynowe.

Z barwników pochodzących od akrydyny: $C_6H_4 \left\langle {CH \atop N} \right\rangle C_6H_4$ najważniejszym jest fosfina, mieszanina chlorowodzianów zasad wytwarzających się jako produkty poboczne przy fabrykacyi fuksyny sposobem arsenowym.

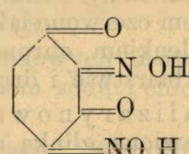
Najnowszą z tych zasad jest chryzanilina.



Fosfina znajduje obecnie zastosowanie do farbowania skór.

8. Barwniki nitrozowe (chinonooksymowe).

Zieleń trwała O (Solidgrün, Dunkelgrün) dwunitrozorezorcyna, produkt działania kwasu azotowego na rezorcynę:

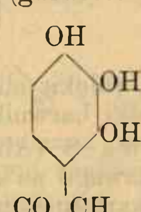


Często stosowana do farbowania na zielono włókiem zaprawionych żelazem.

9. Barwniki oksyketonowe (alizaryna i pokrewne).

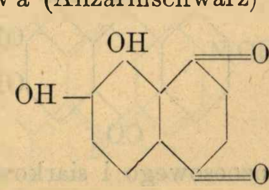
Barwniki tej grupy są ketonami zawierającymi dwie grupy hydroksylowe w położeniu wzajemnem orto.

Żółta alizarynowa C (gallacetofenon):



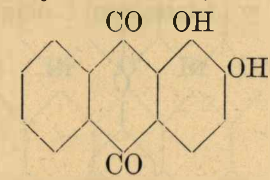
otrzymuje się działaniem kwasu octowego i chlorku cynku na pyrogallol. Zabarwia bawełnę zaprawioną glinką na żółto.

Czerń alizarynowa (Alizarinschwarz) naftazaryna.



tworzy się przy ogrzewaniu dwunitronaftalinu z roztworem siarki w kwasie siarkowym. Produkt techniczny jest połączeniem z dwusiarczynem sodu. Zabarwia wełnę zaprawioną tlenkiem chromu na czarno.

A l i z a r y n a (α-β-dwuoksyantrachinon):



otrzymuje się przez stopienie soli sodowej monosulfokwasu antrachinonu z wodzianami potasowców i chloranem potasu pod zwiększonem ciśnieniem.

Barwnik ten wraz z purpuryną (trójoksyantrachinonem) jest zawarty w marzannie farbiarskiej (Rubia tinctorum) w postaci glukozydu (kwasu ruberytrynowego) i od niepamiętnych czasów służy do farbowania zaprawionej bawełny.

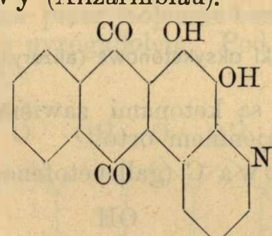
W roku 1868 Graebe i Liebermann wynaleźli sposób sztucznego przygotowania alizaryny z antracenu. Do tego czasu kwitnące w południowych krajach plantacye marzanny zostały zredukowane do minimum.

Alizaryna daje z glinem czerwone laki, z tlenkiem cyny różowe, z tlenkiem żelaza fioletowe, z tlenkiem chromu brunatne. Wszystkie znajdują wielkie zastosowanie w farbiarstwie i drukarstwie.

P o m a r a ń c z o w a a l i z a r y n o w a (Alizarinorange)=β-nitroalizaryna, zabarwia włókna zaprawione glinką na kolor pomarańczowy.

Z gliceryną i kwasem siarkowym przemienia się w

B ł ę k i t a l i z a r y n o w y (Alizarinblau):

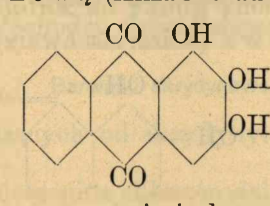


którego połączenie z bisulfitem (błękit alizarynowy S) znajduje obszerne zastosowanie jako trwały niebieski barwnik na zaprawach chromowych.

C z e r w i e ń a l i z a r y n o w a S (Alizarinroth) otrzymuje się przez działanie stężonego kwasu siarkowego na alizarynę. Zabarwia wełnę zaprawioną chromem na kolor szkarłatnoczerwony.

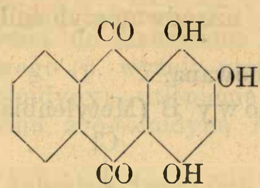
Z trójoksyantrachinonów technicznie przygotowują

B r u n a t n ą a l i z a r y n o w ą (Alizalinbraun):



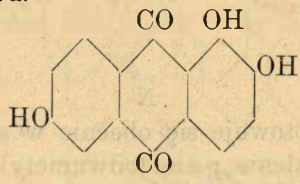
z kwasów gallusowego, benzoesowego i siarkowego

Purpuryna:

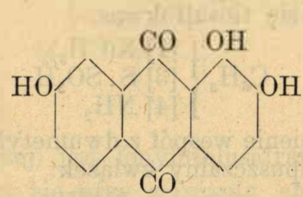


otrzymywana przez utlenienie alizaryny

Flavopurpuryna:



i Antrapurpuryna:



otrzymywane przez stopienie soli sodowych α-dwusulfokwasu lub β-dwusulfokwasu antrachinonu z wodzianem sodu i chloranem potasu pod zwiększonem ciśnieniem.

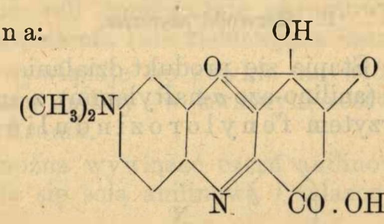
Bordo alizarynowa (Alizarinbordeaux) = czterooksyantrachinon.

Cyanina alizarynowa (Alizarincyanin) = pięciooksyantrachinon.

Ruffigallol i błękit antracenowy = sześciooksyantrachinony.

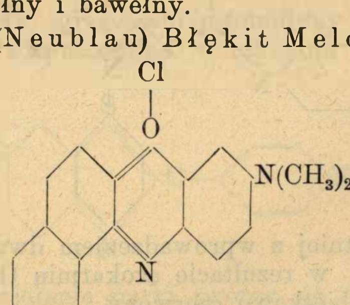
10. Barwniki oksacynowe i tioazynowe.

Gallocyanina:



otrzymywana działaniem chlorowodzianu nitrodwumetyloanilinu na kwas gallusowy w rostworze alkoholowym znajduje częste zastosowanie do farbowania chromowanej wełny i bawełny.

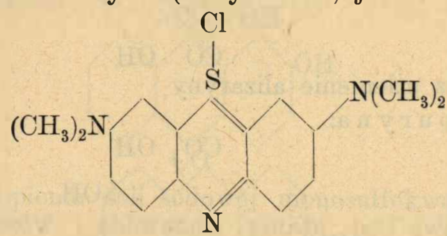
Błękit nowy R (Neublau) Błękit Meldoli):



otrzymuje się działaniem nitrodwumetyloaniliny na β-naftol w roztworze alkoholowym.

Barwi bawełnę taninowaną.

Błękit metylenowy B (Metylenblau) jako chlorowodzian:



Barwnik ten przygotowuje się obecnie w sposób następujący:

Naprzód przez utlenienie p-amidodwumetyloaniliny w obecności podsiarkonu sodu otrzymuje się tiosulfokwas:

$$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} [1]\ N(CH_3)_2 \\ [3]\ S.SO_3H \\ [4]\ NH_2 \end{array} \right.$$

z tego związku przez utlenienie wespół z dwumetyloaniliną chloromianem potasu otrzymuje się nierozpuszczalny związek:

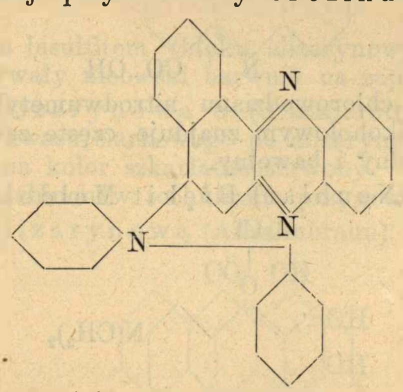
$$N \left\{ \begin{array}{l} C_6H_3 < \begin{array}{l} N(CH_3)_2 \\ S.SO_3 \end{array} \\ C_6H_4 . N(CH_3)_2 \end{array} \right.$$

z którego przy gotowaniu z roztworem chlorku cynku tworzy się kwas siarkowy i leukobłękit metylenowy. Utlenienie ostatniego prowadzi do błękitu metylowego.

Piękny, niebieski, trwały barwnik na taninowaną bawełnę.

II. Barwniki azynowe.

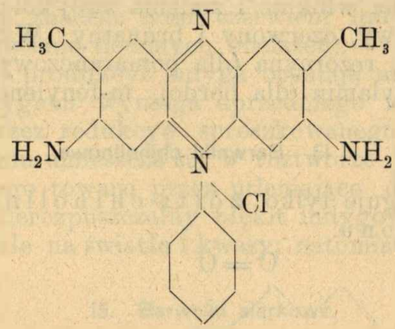
Azokarmin G. Stapia się produkt działania chlorowodzianu dwubenzolu i α-naftylaminu (anilino-azo-α-naftylamin) z aniliną i chlorowodzianem tejże. Powstaje przytem fenylorozindulina:



sulfurowanie tej ostatniej z wprowadzeniem dwu sulfogrup i przygotowanie soli sodowej dają w rezultacie azokarmin G, barwiący wełnę równo i trwale na kolor niebieskawo czerwony.

S a f r a n i n a. Stosowana do farbowania zaprawionej bawełny i do fabrykacyi błękitu indoinowego (p. wyżej) przygotowuje się przez redukcyę o-amidoazotoluolu (z toluidyny), utlenienie powstającej w ten sposób mieszaniny toluylenodwuaminu z o-toluidyną do indaminu i kondensacyi tegoż z aniliną.

Związek otrzymany z toluylenodwuaminu, o toluidyny i aniliny posiada budowę:



M o w e i n a (p. wyżej) jest fenylotolusafraniną.

I n d a z y n a tworzy się przy stapianiu chlorowodzianu nitrodwumetyloaniliny z dwufenylo-m-fenylenodwuaminem.

I n d u l i n y i n i g r o z y n y. Często stosowane szaroniebieskie i szare barwniki otrzymywane przez stopienie amidoazobenzolu z aniliną i jej chlorowodzianem względnie aniliny i jej chlorowodzianu z nitrobenzolem lub nitrofenolem. Nie sulfurowane t. zw. spirytusowe induliny służą do wyrobu lakierów spirytusowych a rozpuszczone w acetynach do druku niebieskich wzorów na tkaninach.

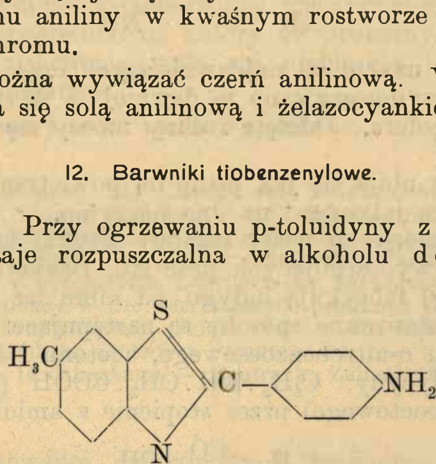
Do tej kategoryi barwników należy też prawdopodobnie c z e r ń a n i l i n o w a mieszanina soli (przeważnie chromowych) nigraniliny (C_6H_5N) z ich produktami utlenienia (nie zieleniejąca czerń).

Barwnik ten wywiązuje się zwykle na włóknie bawełny przez utlenienie chlorowodzianu aniliny w kwaśnym rostworze chloranami, solami miedzi lub solami chromu.

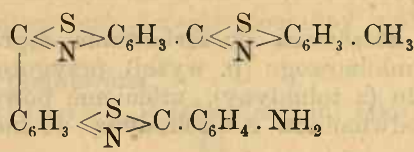
I na wełnie można wywiązać czerń anilinową. W tym celu na chlorowaną wełnę działa się solą anilinową i żelazocyankiem potasu.

12. Barwniki tiobenzenylowe.

P r y m u l i n a. Przy ogrzewaniu p-toluidyny z siarką wydziela się siarkowodór i powstaje rozpuszczalna w alkoholu d e h y d r o t i o - p - t o l u i d y n a:



z której przez dłuższe działanie siarki tworzy się nierozpuszczalna zasada prymulinowa o przypuszczalnej budowie:

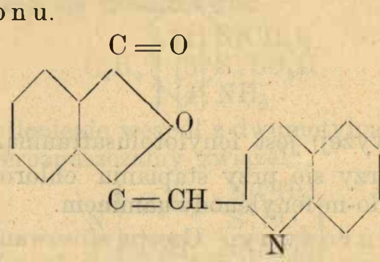


sulfurowanie i zamiana na sól sodową prowadzi do prymuliny.

Barwnik ten farbuje niezaprawioną bawełnę na kolor siarkowo żółty. Daje się dwuazować na włóknie i zmienia swój kolor zależnie od wywoływania na pomarańczowy, czerwony i brunatny. Wywoływaczami są fenol (dla żółtych kolorów), rezorcyna (dla pomarańczowych), β-naftol (dla czerwonych), benzylonaftylamin (dla bordo), m-fenylenodwuamin (dla brunatnych).

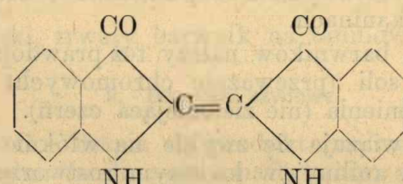
13. Barwniki chinolinowe.

Na uwagę zasługuje tylko żółta chinolinowa, sól sodowa sulfokwasu chinoftalonu.



Barwnik ten zabarwia wełnę w kwaśnej kąpieli na czysty żółty kolor.

14. Indygo.



Indygo jest w użyciu od najdawniejszych czasów do farbowania na kolor niebieski. Przygotowywano je dawniej, a w części obecnie, z soku roślin rodzaju Indigofera. Odcięte rośliny moczy się w wodzie i pozostawia je fermentacyi.

Zciągnięty sok ubija się jak pianę na powietrzu, przyczem wytwarza się indygo opadające jako osad na dno naczynia.

Produkt uwolniony od wody stanowi artykuł handlu.

Na podstawie wyczerpujących prac Ad. Baeyera i syntezy Heumanna (z fenyloglycyny) fabrykują indygo od kilku lat na drodze przemian

Trzy obecnie stosowane sposoby są następujące:

1. z aldehydu o-nitrobenzoesowego, acetonu i ługu sodowego.

2. z fenyloglycyny: $C_6H_5 . NH . CH_2 . COOH$ (otrzymuje z aniliny i kwasu monochlorooctowego) przez stopienie z amidkiem sodu otrzymuje się indoksyl:

$$C_6H_4 < {CO \atop NH} > CH_2,$$

dający przez utlenienie powietrzem indygo.

3. z ftalimidu przygotowuje się przez działanie kwasu monochlorooctowego kwas fenyloglycynokarbonowy:

$$C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ NH \, . \, CH_2 \, . \, COOH; \end{cases}$$

stopienie tego ostatniego z wodzianem sodu prowadzi do indoksylu, który podlega utlenieniu do indyga.

Sztuczne indygo jest wolne od innych barwników podczas gdy w naturalnem znajdują się znaczne ilości czerwieni indygowej i innych przymieszek (niekiedy umyślnie dodanych obciążeń).

Wartość rocznej produkcyi indyga oceniają na 40 milionów rubli.

Farbowanie indygiem wymaga uprzedniego rozpuszczenia barwnika, co się uskutecznia przez redukcyę sproszkowanego produktu. Przedmiot podlegający farbowaniu umieszcza się w roztworze (kadzi indygowej). Przy „wieszaniu" nasyconego towaru przez utleniające działanie powietrza wywiązuje się na nim nierozpuszczalny błękit indygowy.

Indygo jest trwałe na światło i kwasy; natomiast ściera się dość łatwo.

15. Barwniki siarkowe.

Croissant i Bretoniere otrzymali w r. 1873 przez topienie organicznych substancyi: otrębów opiłek drzewnych, proszku drzew farbiarskich z siarką barwniki siarkowe, które włókna roślinne zabarwiają bezpośrednio na kolor brunatny lub szary. Tego rodzaju substancye pojawiły się później w sprzedaży pod nazwą Cachou de Laval, barwników sulfinowych lub merkaptowych. W r. 1893 otrzymał Vidal przez stopienie aromatycznych ciał, a szczególnie p-amidofenolu i p-fenylenodwuaminu z siarką i siarczkiem sodu mocno czarne barwniki siarkowe, które jako tiokatechiny albo Noir Vidal znajdowały się w handlu. Odtąd liczne w tym względzie czynione doświadczenia osiągnęły najdodatniejszy rezultat w odkryciu czerni imedialnej (natychmiastowej) (Immedialschwarz) z dwunitrooksydwufenyloaminu po której nastąpił cały szereg innych barwników siarkowych.

Barwniki tej kategoryi zabarwiają niezaprawioną bawełnę w kąpieli z siarczku sodu bezpośrednio na kolory od brunatnych do czarnego. Niektóre z nich przez utlenienie stają się niebieskie i odgrywają zapewne znaczną rolę w farbiarstwie.

Ich budowa jest jeszcze mało wyjaśniona.

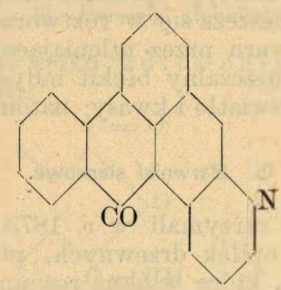
Literatura: G. Schultz, Die Chemie des Steinkohlenteers etc., 3. Aufl., 1901 (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn). — G. Schultz und P. Julius, Tabellarische Uebersicht der im Handel befindlichen künstlichen organischen Farbstoffe, 4. Aufl.. 1902 (Berlin, R. Gärtner). — Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe, 4. Aufl., 1901 (Berlin, J. Springer). - G. v. Georgievics, Lehrbuch der Farbenchemie, 2. Aufl., 1902 (Leipzig und Wien, Fr. Deuticke). — Die Teerfarbstoffe begonnen von Bolley und Kopp, fortgesetz von R. Meyer (Braunschweig, Friedr. Vieweg und Sohn). — Friedländer, Teerfarbenfabrikation (Sammlung deutscher Patente), Bd. 1 — 6 (Berlin, J. Springer). — Lehne, Färberzeitung, 14 Jahrgänge. — Buntrock, Zeitschrift für Farben- und Textilchemie, 2 Jahrgänge.

Dzięki spotęgowanej działalności i wzajemnemu współzawodnictwu fabryk wyrabiających farby sztuczne w przeciągu ostatnich kilku lat przy-

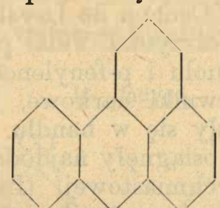
były do wymienionych poprzednio barwników liczne nowe. Ze spisu ważniejszych z nich, który podajemy niżej, widocznem jest jednak, że opracowaniu podlegały w tym okresie czasu prawie wyłącznie dwie grupy barwników: azowe (a z nich w szczególności bezpośrednie) i siarkowe. Co do innych grup zaznaczyć można tylko drobne zmiany. Natomiast przybyła jako dalsze rozwinięcie grupy antrachinonowej nowa i ważna grupa barwników indantrenowych, otrzymywanych z β-amidoantrachinonu przez stopienie z wodzianem sodu (w niektorych wypadkach po uprzedniej kondensacyi z gliceryną). Oto dane co do budowy najważniejszych przedstawicieli tej grupy.

Indantren S: $C_6H_4<{}^{CO}_{CO}>C_6H_2<{}^{NH}_{NH}>C_6H_2<{}^{CO}_{CO}>C_6H_4$

Cyanoantren B jest pochodną benzoantrachinolinu:



Violantren wreszcie jest pochodną benzantronu:



Wszystkie barwniki indantrenowe, które ściśle biorąc należą do grupy oksyacynowych łączą w sobie własności barwników antrachinowych i indyga. Jak to ostatnie dają się one np. redukować z utworzeniem roztworu choć zabarwionego lecz posiadającego cechy „kadzi indygowej“. Violantren jest pierwszym barwnikiem nie zawierającym azotu bezpośrednio barwiącym bawełnę.

Co się tyczy kolorów nowych barwników z lat ostatnich to pomiędzy azowymi przeważają czarne i niebieskie stosowane na bawełnę lub wełnę, pomiędzy siarkowymi natomiast znajdujemy już nietylko brunatne i czarne jak to było w początkach fabrykacyi tych trwałych barwników przeważnie stosowanych na bawełnę lecz także jasno zabarwione: żółte, oliwkowe, zielone, niebieskie, indygowoniebieskie, a nawet dość żywy czerwony, będący z kwasu tiosalicylowego:

$$C_6H_4<{}^{COOH}_{SH}$$

syntetycznie otrzymaną siarkową pochodną indyga t. zw. czerwień tioindygowa (Thioindigoroth):

$$C_6H_4<{CO \atop S}>C=C<{CO \atop S}>C_6H_4$$

fabryki Kallego na bawełnę i wełnę. Czerwień tioindygowa daje się podobnie jak indygo redukować.

Z pomiędzy barwników wywoływanych na samem włóknie zaznaczyć należy nie zieleniejącą i nie osłabiającą włókna czerń dwufenylową, otrzymywaną przez utlenienie t. zw. oleju dwufenylowego, składającego się z aniliny i p-amidodwufenyloaminu, a także azowe barwniki: brunatny na zaprawie β-naftolowej z p-fenylenodwuaminu, pomarańczowy z chloranizydyny i bister z p-nitroniliny i chryzoidyny. Z grupy indantrenowej znalazły wielostronne zastosowanie do farbowania i drukowania bawełny niebieskie indantren i cyanoatren, szary melatren, fioletowy violatren i żółty flawantren.

Barwniki azowe.

Brunatna bezpośrednia (Direktbraun)	Leonhardt	na rozmaite włókna (szczeg. bawełnę).
Brunatna salicynowa (Salicinbraun B)	Kalle	na wełnę
Ciemnobrunatna benzowa extra (Benzodunkelbraun extra)	Beyer	na bawełnę
Czarna amidokwasowa (Amidosäureschwarz)	Aktienges. f. Anilinf.	na wełnę
Czarna kolumbia trwała (Columbiaechtschwarz)	" " "	"
Czarna „Erio" chromowa M (Eriochromschwarz M)	Geigy	"
Czarna naftylaminowa (Naphtylaminblauschwarz)	Casella	"
Czarna chromowa 6 B (Chromschwarz 6 B)	Kalle	"
Czarna chromowa MS (Chromschwarz MS)	Kalle	"
Czarna dwuaminowa trwała (Diaminechtschwarz)	Casella	na bawełnę
Czarna na bawełnę BG (Baumwollschwarz BG)	Bad. Anil & Soda Fabr.	"
Czarna dwuanilowa ciemna (Dianiltiefschwarz)	Meister, Lucius & Brünning	"
Czarna dwuazowa trwała (Diazoechtschwarz)	Beyer	na rozmaite włókna
Czarna zambezi (Sambesischwarz)	Aktienges. f. Anilinf.	na bawełnę
Czarna dyamentowa (Diamantschwarz F, 4 B, NG)	Leonhardt	"
Czarna aminowa (Aminschwarz)	Aktienges. f. Anilinf.	na wełnę
Czarna antracenowa chrowowa (Antracenchromschwarz) PTB	Casella	"
Czarna niebieskawa alizarynowa kwaśna (Saürealizarinblauschwarz)	M. L B.	"
Czarna dwuaminogenowa (Diaminogenschwarz)	Oeler	na bawełnę
Czarna salicynowa U i USG (Salicinschwarz U, USG	Kalle	na wełnę
Czarna azokwasowa (Azosäureroth)	M. L. B.	"
Czerwona salicynowa 2 G (Salicinroth 2 G)	Kalle	"
Szkarłat benzowy trwały (Benzoechtscharlach)	Beyer	na rozmaite włókna
Rubin azowy SG (Azorubin SG)	Aktienges. f. Anilinf.	na wełnę
Heliotrop dwuaminowy (Diaminheliotrop)	Casella	na baw. i jedwab
Różowa rozantrenowa (Rosanthren)	Gessels. für Chem. Ind.	na bawełnę
Fioletowa na wełnę SL (Wollviolet SL)	Kalle	na wełnę
Niebieska benzowa trwała (Benzoechtblau)	Beyer	na bawełnę
Niebieska „Erio" N (Erioblau N)	Geigy	na wełnę
Niebieska dwuazomarynowa (Diazomarineblau)	Casella	na bawełnę

Niebieska naftaminowa 7 B (Naphtaminblau 7 B)	Kalle	na bawełnę
Czystoniebieska kwaśna R extra (Särerenblau R extra)	Geigy	na wełnę
Niebieska erio glaucynowa supra (Erioglaucin supra)	Geigy	„
Niebieska salicynowa (Salicinblau B)	Kalle	„
Żółta alizarynowa 5 G (Alizaringelb 5 G)	M. L. B.	na bawełnę
Żółta salicynowa G (Salicyngelb G)	Kalle	na wełnę
Żółta indyjska (Indischgelb)	Holliday & Sons	„
Zielona chromowa (Chromgrün)	Kalle	„

Barwniki siarkowe.

Bordo natychmiastowa G (Immedial bordeaux)	Casella	na bawełnę i len
Brunatna siarkowa G i 2 G (Schwefelbraun G, 2 G)	Aktienges. f. A.	„ „
Brunatna tionowa 3 3 (Tionbraun 3 R)	Kalle	na bawełnę
Brunatna natychmiastowa R R (Imedialbraun R R)	Casella	na bawełnę i len
Brunatna katygenowa 2 R (Katigenbraun 2 R)	Beyer	„ „
Brunatna oksydwuaminowa (Oxydiaminbraun BN)	Casella	na bawełnę
Brunatna pyrogenowa (Pyrogenbraun)	G. f. Ch. I.	„
Brunatna fiołkowa pyrogenowa (Pyrogenvioletbraun)	G. f. Ch. I.	„
Czarna natychmiastowa błyszcząca (Imedialbrillantschwarz)	Casella	„
Czarna natychmiastowa NBB (Immedialschwarz NBB)	Casella	„
Czarna niebieskawa katygenowa (Katigenblauschwarz)	Beyer	„
Czarna kryogenowa (Kryogenscwarz)	Bad. A. S. F.	na bawełnę i len
Czarna siarkowa AW extra (Schwefelschwarz AW extra)	Aktienges. f. A.	na bawełnę
Czarna siarkowa D extra, 4B extra (Schwefelschwarz D extra, 4B extra)	Aktienges. f. A	„
Katechowa natychmiastowa (Immedialkatechu)	Casella	na bawełnę i len
Katechowa pyrogenowa (Pyrogenkatechu)	G. f. Ch. I.	na bawełnę
Katechowa siarkowa B i G (Schwefelkatechu B, G)	Aktienges. f. A.	„
Khaki katygenowa (Katigenkhaki)	Beyer	„
Niebieska „Eklips“ B i R (Eklipsblau B, R)	I. R. Geigy	„
Niebieska bezpośrednia natychmiastowa (Immedialdirektblau)	Casella	na bawełnę i len
Indon natychmiastowa (Immedialindon)	Casella	na bawełnę
Indogen natychmiastowa (Immedialindogen)	Casella	„
Oliwkowa natychmiastowa B (Immedialoliv B)	Casella	„

Pomarańczowa natychmiastowa C (Immedialorange C)	Casella	na bawełnę
Zielona Eklips G (Eklipsgrün G)	Geigy	na wełnę
Zielona natychmiastowa G (Immedialgrün G)	Casella	na bawełnę i len
Zielona katygenowa 4 B i 2 G (Katigengrün 4 B, 2 G)	Beyer	na bawełnę
Zielona Kryogenowa G (Kryogengrün G)	B. A. S. F.	"
Żółta natychmiastowa (Immedialgelb)	Casella	"
Barwniki indantrenowe.		
Niebieska indantrenowa (Indanthren)	B. A. S. F.	na bawełnę
Szary melantrenowy B (Melanthren B)	B. A. S. F.	"
Violanthren CD	B. A. S. F.	"
Flawantren R i GS	B. A. S. F.	"
Cyanantren B (niebieski barwnik)	B. A. S. F.	"
Barwniki trójfenylometanowe.		
Fiolet krystaliczny 10 B (Cristallfiolet 10 B)	Casella	na bawełnę
Guinea trwała (Echtguinea) fioletowe	Akt. f. A. F.	na wełnę
Niebieska ksylenowa (Xylenblau)	Sandoz	"
Barwniki z grupy fosfiny.		
Żółta flawofosfinowa (Flavophosphin)	M. L. B.	na rozmaite włókna (szczeg. na bawełnę)
Barwniki z grupy gallocyaniny.		
Prune pure	Sandoz	na bawełnę
Barwniki z grupy błękitu metylenowego.		
Błękit metylenowy nowy (Neumethylenblau) F i FR	Beyer	na bawełnę

Pochodne indyga.

Bromowane indygo Czerwień indygowa (Thioindigoroth)	Kalle	na bawełnę i wełnę

Barwniki azowe wywoływane na włóknie.

Bister z p-nitroaniliny i chryzoidyny Pomarańczowa z β-naftolu i chloranizydyny		

Barwniki wywoływane na włóknie przez utlenienie.

Czarna dwufenylowa z aniliny i p-amidodwufenylaminu. Brunatna z p-fenylenodwuaminu (t. zw. paraminowa)	B. A. S. F.	na bawełnę

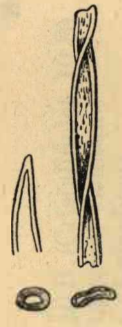
Włókna.

Włókna, stosowane do wyrobu tkanin, pochodzą niemal wyłącznie z państwa roślinnego lub zwierzęcego. — Włókna roślinne składają się z celulozy (błonnika) ($C_6H_{10}O_5$) lub jej pochodnych, spalają się bardzo łatwo, bez wydzielania odoru i pozostawiają mało popiołu; natomiast zwierzęce zawierają prócz węgla, wodoru i tlenu jeszcze azot i nieco siarki; podczas palenia wydzielają charkterystyczny zapach spalanych włosów, pozostawiając ciemne kulki popiołu. Różnem jest także zachowanie się ich względem kwasów i alkaliów. Włókna zwierzęce jak np.: wełna, jedwab rozpuszczają się łatwo w alkaliach, znosząc działanie kwasów bardzo odpornie; gdy włókna roślinne od kwasów kruszeją, a od alkaliów zmieniają tylko nieco swoje fizyczne własności.

Włókna roślinne. Najważniejszymi przedstawicielami włókien roślinnych są: bawełna, len i juta, zwierzęcych wełna i jedwab.

Bawełna jest to puszek, okrywający nasiona roślin i gatunku Gossypium, należącego do rodziny malwowych. Składa się ono z włosków róż-

Ryc. 155.



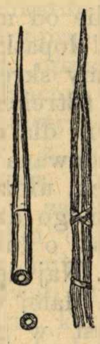
nej grubości od 0.01—0.35 mm. i 2.5—6.5 ctm. długości. Badana pod mikroskopem przedstawia spłaszczoną, lekko spiralnie zwiniętą komórkę z pustym wewnątrz kanałem (lumen); prócz wewnętrznej ścianki (cuticula), zawierający trochę tłuszczów, barwnika i ciał azotowych, składa się z czystej celulozy (blonnika). Kwasy nieorganiczne rozcieńczone, a także organiczne (winny, szczawiowy) w wyższej temperaturze przeistaczają ją w hydro-celulozę i czynią kruchą po wysuszeniu; kwas azotowy utlenia baweł-

nę i tworzy oksycelulozę; podobny skutek wywiera rozcieńczony roztwór chlorku bielącego przez dłuższe działanie lub w stężeniu powyżej 4^0 Bé. Kwas siarkowy stężony daje amyloid, na której to własności oparta jest fabrykacya papieru pergaminowego. Słabe roztwory wodzianu sodu w dostępie powietrza podczas gotowania osłabiają włókno; stężone, szczególnie na zimno, rozpuszczają kuticulę; włókno kurczy się, pęcznieje, traci lumen (światło) i wymyte w stanie napiętym nabiera połysku, mocy i większego powinowactwa do barwników; na powyższej własności bawełny polega t. zw. merceryzacya. Bawełna napojona mocnym ługiem pod działaniem dwusiarczku węgla przechodzi w żółty gęsty płyn: wiskozę, rozpuszczalną w wodzie. Przez gotowanie traci ona CS_2 i przechodzi w wiskoid, hydrat-celulozy. Prócz tego rozpuszczalnika znane są jeszcze 50% roztwór chlorku cynku, stężony kwas solny, zmieszany z połową swej wagi chlorku cynku, amoniakalny roztwór tlenku miedzi (odczynnik Schweitzera) i bezwodnik octowy. Nie są to jednak rzeczywiste rozpuszczalniki, gdyż po ich oddaleniu otrzymuje się celulozę w postaci hydrocelulozy. Dla farbowania ważnym jest lumen, w którym bawełna zatrzymuje roztwory barwiące. Włókno niedojrzałe, nie zawierające lumenu, farbuje się bardzo trudno i zwie się martwem.

Ogólna produkcya bawełny podług bostońskiego Textile World wynosi 14 500.000 bel, z czego większość, bo 10.768.000 dostarczają południowe stany północnej Ameryki, Indye 2.300.000, Egipt 860.000. Państwo rossyjskie posiada w Bucharze, Samarkandzie, a także na Kaukazie własne plantacye, które dają jednak gorsze tylko gatunki. Najlepsze są: amerykańska Sea Island i egipska Mako, o włóknie długiem, cienkiem, błyszczącem.

Len jest włóknem łyka rośliny Linum usitatissimum. Włókno składa się z komórek 2—4 ctm. długich, a 0.0069 do 0.0241 mm. grubych i dochodzi od 20 do 140 ctm. długości. Dla oddzielenia łyka, po ścięciu dojrzałej rośliny i oberwaniu nasion, łodygi poddaje się procesowi gnicia, zanurzywszy je wiązkami do stojącej wody. Części drzewne w tej operacyi kruszeją, a następnie zostają usuwane przez bicie, czesanie i t p. ope-

Ryc. 156.



racye. Pod względem chemicznym len składa się z celulozy, z dodatkiem kwasów pektynowych, tłuszczów i barwników, które się usuwa przez bielenie. Ponieważ len jest także celulozą, zachowuje się także względem od-

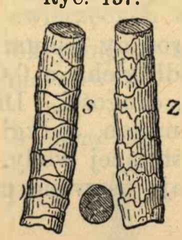
czynników podobnie do bawełny, lecz trudniej się bieli i farbuje. Pod mikroskopem włókno lnu przedstawia się w postaci szeregu cylindrycznych, błyszczących komórek poprzecinanych w poprzek, z minimalnym lub żadnym wewnętrznym kanałem; końce włókien często są spiczaste. Uprawą lnu najwięcej zajmują się w Irlandyi, Belgii, Holandyi i państwie Rosyjskiem.

Juta jest włóknem łyka roślin Corchorus capsularis i olitarius (Tilacea) pochodzi z Indyi. Różni się od poprzednich swym składem chemicznym: jest to bastoza, związek celulozy z związkami pokrewnemi do garbnika, skutkiem czego zachowuje się od innych włókien odmiennie np.: farbuje się wprost barwnikami zasadowemi, a chlor nie działa. Siarczan aniliny w obecności wolnego kwasu siarkowego zabarwia ją na żółto.

Z innych włókien roślinnych ważniejsze są konopie (Canabis sativa); zachowuje się podobnie do lnu; lecz nowozelandzki (Photmium tenax), włókno liści; konopie Manilla, włókno Rami, pokrzywa chińska i t. p. Większość z nich pomimo dodatnich własności fizycznych z powodu technicznych trudności oddzielania włókna ma małe zastosowanie lub służy prawie wyłącznie do fabrykacyi lin.

Włókna zwierzęce. Najważniejszym przedstawicielem włókna zwierzęcego jest **wełna owcza,** której zastosowanie do wyrobu tkanin znane już było rzymianom. Składa się ona z kędzierzawych włosów 0.014—0.06 mm. grubości, a 4—32 ctm. długości, białych lub słabo zabarwionych, za-

Ryc. 157.



leżnie od gatunku owiec i zależnie od miejsca z którego jest zestrzyżoną. Najlepsza wełna znajduje się nad łopatkami; najgorsza na nogach i brzuchu. Zależnie od długości i formy skręcenia dzieli się wełna na czesankową (Kamgarn) i gremplową (Streichgarn). Dla pierwszej wymagalna jest długość i elastyczność włosu, dla drugiej jej falistość i zdolność do zbijania się. Własność ta spowodowana jest budową włosa, który ma powierzchnię (epitel) w postaci łusek, ułożonych na podobieństwo dachówek. Podczas gotowania i mechanicznego działania w t. zw. foluszu (Walke) zaczepiają się łuski jednego włosa o łuski drugiego i dają zbitą, trudną do rozdzielenia włosków tkaninę. Najwięcej i najlepszej wełny dostarczają nam hodowle owiec w Australii, dalej w Ameryce południowej i Afryce. Nasza, a także rosyjska wełna jest w gorszym gatunku i nadaje się głównie do gremplowania.

Surowa wełna zawiera dużo tłuszczów z potu owiec, kurzu i innych zanieczyszczeń, które się usuwa przez pranie w roztworze mydła. Czysta wełna pod względem chemicznym składa się z substancyi rogowej, zwanej keratyną, zawierającej C, H, O, N i S. Siarkę można usunąć z po-

mocą mleka wapiennego. Podczas spalenia wełna topi się, wydzielając woń spalonego włosa i pozostawiając jakby stopioną kulkę popiołu. Po ogrzaniu powyżej 100° zaczyna się rozkładać, w 200° rozkłada całkowicie. Gotowana w wodzie staje się szorstką. Słabe kwasy w temperaturze wyższej nie zmieniają wełny; stężony kwas siarkowy rozkłada wełnę, dając NH_3, H_2S, leucynę, tyrazynę, kwasy glutaminowy i asparaginowy. Kwas azotowy zabarwia wełnę na żółto, wskutek utworzenia się kwasu ksantoproteinowego. Dwutlenek siarki działa bieląco. Ługi żrące rozpuszczają wełnę, dając amoniak; bardzo stężone roztwory podczas krótkiego oddziaływania zachowują się podobnie jak z celulozą, wzmacniając włókno i powiększając własności przyjmowania barwników. Węglan sodu lub potasu czynią wełnę szorstką, dla tego też do prania używa się głównie mydło, ciało dla wełny nieszkodliwe. Chlorek bielący w słabych roztworach czyni wełnę szorstką, a podczas gotowania rozkłada ją, wydzielając azot. Wełna może pochłonąć około 30% swej wagi chloru, rozkłada się jednak; krótkie działanie słabego roztworu chloru lub bromu nadaje wełnie połysk, na czem się opiera wytwarzanie t. zw. wełny jedwabistej (Seidenwolle).

Sztuczną wełnę wyrabia się ze starych wełnianych lub półwełnianych gałganów przez napawanie ich rozcieńczonymi roztworami H_2SO_4, HCl, $Al\ Cl_3$ lub $Mg\ Cl_2$ i następne suszenie w 10—120°. Wełna zostaje nienaruszoną, domieszki roślinne kruszeją i przez trzepanie mechaniczne zostają usuwane. Powyższy sposób oddzielania włókien roślinnych od zwierzęcych zwie się karbonizacyą. Zależnie, czy gałgany składały się z wełny filcowanej lub nie, otrzymuje się sztuczną wełnę zwaną M u n g o lub S h o d d y.

Jedwab. Najszlachetniejszem znanem nam włóknem jest j e d w a b, przędza liszki jedwabnika Bombyx mori, znany chińczykom na 300 lat przed Nar. Chr. Obecnie hodowla jedwabnika uprawianą jest prócz w Chinach także we Włoszech, Francyi, Japonii, Indyach oraz w drobnej mierze na Kaukazie. Z jajek zniesionych przez samiczkę (około 400 sztuk) po 8 — 10 dniach wychodzą liszki, który przez przeciąg 30 — 32 dni 4 razy zmieniają skórę i odżywiają się liśćmi drzewa morwowego (Morus alba). Podczas przemiany w gąsięnicę liszka wydziela z dwóch gruczołków przy główce 2 nitki lepkiego płynu, łączące się w jedną nić podwójną, którą się liszka obwija. Nitki owe to jedwab. Całość okrywająca gąsinnicę zwie się oprzędem, kokonem. Oprzędy składają się z trzech pokładów, z których środkowy dostarcza najdelikatniejszego jedwabiu. Dla otrzymania jedwabiu gąsienice zabijane są w oprzędzie za pomocą gorąca w dziesięć dni po zasklepieniu się, poczem oprzędy dla uwolnienia ich od kleju, spajającego włókna jedwabiu, wrzucane są do wody wrącej i bite pręcikami dla uwolnienia ich od zewnętrznej powłoki. Następnie wyszukują końca włókien z kilku oprzędów i z nich razem po 5 — 7 włókien rozwijają, poczem je czeszą i dostarczają do handlu. Kilka nitek złączonych daje surowy jedwab g r è g e; tych zaś kilka razem skręconych daje mocniejszą t r a m e. Odpadki jedwabiu dają po sprzędzeniu t. zw. f l o r e t i c h a p p e jedwab. Prócz jedwabnika bombyx mori znane są inne jeszcze gatunki motyli, dających jedwab grubszy, mocniejszy i żywiących się odmiennie jak np. Bombyx mylitta karmiący się liśćmi dębowemi. Żyją one dziko, bardzo trudno dają się hodować i wytwarzają jedwab zabarwiony, trudno ulegający procesowi bielenia.

Nitka jedwabiu jest cylindryczna, gładka, lśniąca, bardzo elastyczna i mocna; podczas zaginania szeleści. Grubość nitki 0.0045 — 0,021 mm. długość dochodzi 1000 metrów i więcej. Składa się ona z części wewnętrz-

Ryc. 158.



nej, odporniejszej i właściwej dla jedwabiu t. zw. fibroiny $C_{15}H_{23}N_5O_6$(?) oraz zewnętrznej kleistej, rozpuszczalnej w mydle i przez nie oddzielanej t. zw. Serycy $C_{15}H_{26}N_5O_8$. Jedwab zawiera zwykle 10—12% wody hygroskopijnej; może jednak zawierać jej daleko więcej; wskutek czego przy sprzedaży podlega badaniu w specyalnych zakładach zajmujących się oznaczaniem wody i badaniem własności jedwabiu. Pod względem chemicznym jedwab zachowuje się podobnie jak wełna: nie znosi alkaliów, nawet węglanów; względem kwasów jest nieco mniej odporny, niż wełna i ma własność przyłączania wielu ciał, jak: alkoholu, kwasu octowego, cukru, taminy. Mydło rozpuszcza serycynę, pozostawiając fibroinę nienaruszoną.

Naśladownictwem jedwabiu jest t. zw. jedwab sztuczny; składa się on z denitrowanej nitrocelulozy, celulozy lub żelatyny, strąconej aldehydem mrówkowym. Najdawniejszy z nich, jedwab Chardonneta, otrzymuje się przez przeciskanie roztworu nitrocelulozy w alkoholu i eterze czyli t. zw. kolodyum pod ciśnieniem 40 — 50 atmosfer przez otworki o przekroju 0,08—0,1 mm. W zetknięciu z przepływającem ciepłem powietrzem alkohol i eter ulatniają się, pozostawiając cienkie niteczki, nitrocelulozy, których kilkanaście razem skręconych, daje dość mocną, błyszczącą nić. Dla pozbawienia własności zapalnych nici nitrocelulozy poddaje się działaniu siarczku amonu, przyczem grupy nitrowe podlegają rozkładowi. Sztuczny jedwab z roztworów celulozy a także z żelatyny otrzymuje się w sposób podobny przez przepuszczanie płynu pod ciśnieniem przez otworki o małej średnicy i strącanie substancyi za pomocą odpowiednich roztworów np. przy użyciu roztworu celulozy w amoniakalnym tlenku miedzi przez rozcieńczony kwas octowy, przy użyciu roztworu żelatyny przez aldehyd mrówkowy łączący się z żelatyną na związek w wodzie już nierozpuszczalny. Jedwab sztuczny farbuje się dość łatwo, dając żywe kolory. Jest on dwa razy słabszy od naturalnego; szczególniej w stanie wilgotnym jest bardzo słaby, co utrudnia mechaniczne z nim operacye farbowania.

Bielenie.

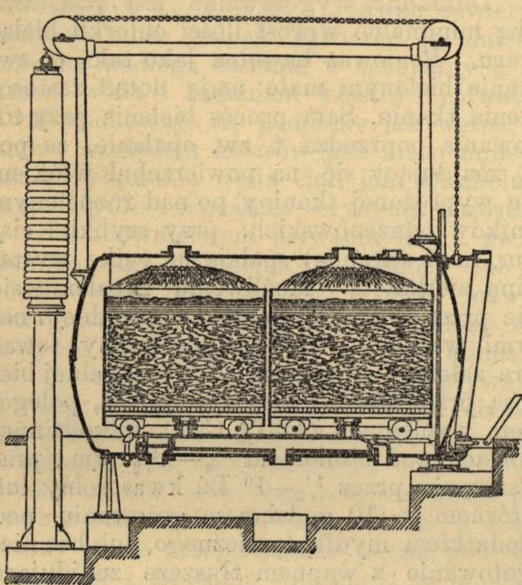
Wspominaliśmy, że włókna używane do wyrobu tkanin, prócz zasadniczych substancyi, jak celuloza, keratyna lub fibroina zawierają tłuszcze, żywice, barwniki, kurz etc., do nich przybywają jeszcze domieszki ułatwiające przędzenie (oleje) lub tkanie t. zw. szlichta (krochmal z dodatkiem tłuszczów i soli mineralnych, które chronią osnowę od rwania się). Wszystkie te zanieczyszczenia muszą być usunięte, gdy ma być otrzymany towar biały, drukowany i jasno farbowany; przy ciasnych wyfarbowaniach uży-

wany jest często towar nieczyszczony. Ten proces uszlachetniający tkaninę zwie się **bieleniem**. Dawniej polegało ono głównie na utlenianiu wilgotnego towaru na powietrzu pod działaniem światła słonecznego. Rozkładano zatem tkaniny na łąkach, skrapiano wodą i pozostawiano przez kilka tygodni, póki ozon powietrza, a także woda utleniona nie zniszczyły barwników i innych zanieczyszczeń. Metodę tą stosuje się dotąd jeszcze w przemyśle domowym ludu, a także częściowo przy badaniu lnu; wielki przemysł zastąpił ją prędszem działaniem chlorku bielącego. Stosuje się on jednak tylko do włókien roślinnych. Wełnę i jedwab bieli się dwutlenkiem siarki, wodą utlenioną lub nadtlenkiem sodu.

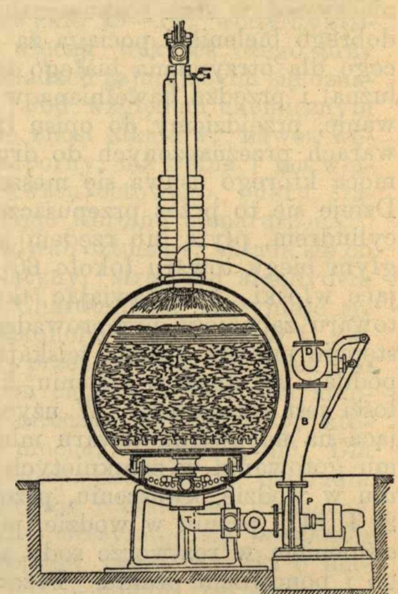
Bielenie bawełny polega nie tylko na niszczeniu jej barwników, ale i na usuwaniu tłuszczów, krochmalu i innych zanieczyszczeń. Odbywa się ono za pomocą gotowania w roztworach alkaliów zmydlających tłuszcze, niszczących pewną część barwników i przeistaczających wiele z zanieczyszeń w stan rozpuszczalny. Dokładne wygotowanie jest podstawą dobrego bielenia i pociąga za sobą minimalne wprost ilości chlorku bielącego dla otrzymania białego towaru. Ponieważ bawełna jako taka (t. zw. luźna) i przędza bawełniana w stanie bielonym małe mają dotąd zastosowanie, przejdziemy do opisu bielenia tkanin. Sam proces bielenia przy towarach przeznaczonych do drukowania poprzedza t. zw. opalanie, za pomocą którego usuwa się meszek, znajdujący się na powierzchni włókien. Dzieje się to przez przepuszczenie wyprężonej tkaniny po nad rozpalonym cylindrem, płytą lub rzędem palników bunzenowskich: przy szybkim ciągłym biegu towaru (około 60 mm. na 1 sekundę) spalają się tylko wystające włoski, pozostawiając tkaninę nietkniętą. Możliwemu zapaleniu się towaru zapobiega przeprowadzenie przez skrzynkę pełną pary wodnej i następnie między dwoma ściskającymi wałkami. Tak przygotowany towar poddaje się dopiero bieleniu, które zależnie od gatunku i wymagalnej białości jest rozmaitem. W użyciu są przeważnie 2 metody: starsza, polegająca na napawaniu towaru mlekiem wapiennem (4—7% CaO), kilkodzinnemu gotowaniu w zamkniętych kotłach pod ciśnieniem $^3/_4$—$1^1/_2$ atm., praniu w wodzie, kwaszeniu, przepuszczaniu przez $^1/_2$—1^0 Bé kwas solny lub 2^0 H_2SO_4, praniu w wodzie, powtórnem 8—10 godzinnem gotowaniu pod ciśnieniem w roztworze sody z dodatkiem mydła żywicznego, lub bez niego i ponownem praniu. Przez gotowanie z wapnem tłuszcze znajdujące się w tkaninie przechodzą w mydła wapienne, a krochmal częściowo w cukier; kwaszenie dopełnia je, usuwa części nieorganiczne i tworzy z mydeł wolne kwasy tłuszczowe, które przy następnem gotowaniu z sodą zmydlają się całkowicie i wypierają. W ostatnich czasach ze względów ekonomicznych szersze zastosowanie znajduje jednorazowe gotowanie z ługiem sodowym, poprzedzone kwaszeniem lub przepuszczeniem przez wodę i następne leżenie, w celu rozmiękczenia szlichty i łatwiejszego jej usunięcia podczas gotowania. Aparaty używane do prania, kwaszenia, chlorowania są to t. zw. clapôt. Samo gotowanie odbywa się w kotłach najrozmaitszych systemów, z których każdy ma swe wady i zalety. Z najwięcej obecnie używanych są: bielnik Mathera i Platta, kocioł leżący, do którego po szynach wsuwa się wózek napełniony zmoczonym w ługu towarem; kocioł zamyka się hermetycznie i za pomocą pompy odśrodkowej oblewa towar gorącym roztworem ługu, ssąc go z powrotem u spodu. Kocioł ten pracuje intensywnie, gdyż nie traci się czasu na nakładanie towaru, podczas gotowania przygotowywa się następny wózek. W kotły stojące z pompą odśrodkową i kotłem rurkowym dla ogrzania ługu bez rozcieńczania go

wodą kondensacyjną z pary, zaopatrzone są systemy Thies-Herzig, Gebauer, alzackiej fabryki, etc.; pierwszy z nich posiada jeszcze zapasowe kotły połączone z bielnikiem, służące dla wytworzenia próżni i usunięcia w ten sposób powietrza, oddziaływającego bardzo szkodliwie na celulozę. Bielenie tkaniny w pasmie skręconem nie czyni jej szkody przy lekkich towarach; przy większej wadze i grubości tkanina nabiera fałd, z trudnością daje się wygotować równomiernie. Dla uniknięcia tych niedogodności powstało w ostatnich latach kilka przyrządów do gotowania rozpostartego towaru, jak: Endlera i Wettera, Tagliani i Rigamonti, Mather Platta, Jacqsona i Mutanda.[1]) Pierwszy odznacza się wielką prostotą, bo polega na działaniu pary w zamkniętej hydraulicznie żelaznej skrzyni na napojony dość mocnym roztworem ługu 6⁰ Bé towar, wiszący w fałdach na rol-

Ryc. 159.



Ryc. 160.



kach, znajdujących się w wolnym ruchu postępowym. Tagliani - Rigamonti[2]) zbudowali rodzaj skrzyni z koszem, przedzielonym na pół. Towar przez ten słup ługu, tworzący hydrauliczne zamknięcie skrzyni, wchodzi do jednej części kosza, przechodzi dołem do drugiej, zkąd przez tenże słup ługu wychodzi na zewnątrz. Pompa oblewa kosz z towarem gorącym ługiem, ssąc go z powrotem u spodu. Mather i Platt nawijają towar na dwururkowej rolce żelaznej, wsuwają go na wózku po szynach do odpowiednio małego kociołka i gotują, przepuszczając ług na towar. Bielnik Mutandas y Rovira składa się z żelaznej skrzyni, podzielonej na części hydraulicznie zamknięte i, dzięki różnicy poziomu płynu przy tychże, dzia-

---

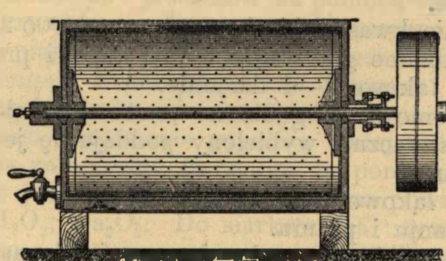
[1]) Patrz: rys. w Chemiku polskim № 12 rok II.
[2]) Patrz: rys. w № 12 tom. II. Chemik polski.

łanie ługu na towar odbywa pod ciśnieniem. Tak np. różnica 5 metrowa w pierwszej części daje ciśnienie około $^1/_2$ atm., taż sama różnica daje już w drugiej części 1 atm. etc. Pierwsze cztery zamknięcia hydrauliczne (przy wejściu towaru) stanowi ług odpowiedniego stężenia, 4 ostatnie woda. Świeży ług wprowadza się do *d*, skąd przechodzi w odwrotnym kierunku do biegu towaru do innych przedziałów; tenże bieg ma wodę, wprowadzoną do *l*. Daje to możność większego wyzyskania ługu i dokładniejszego wygotowania towaru. Aparaty powyższe do gotowania towaru bez ciśnienia lub jak ostatni przy niewielkim ciśnieniu oddają dobre i szybkie usługi dla towarów przeznaczonych do drukowania lub farbowania. Dla białych towarów nie przedstawiają wartości, ponieważ wygotowanie towaru niezupełnie jest dokładne. Po wygotowaniu towaru, przepłukaniu zaraz w kotle i wypraniu na pralnicy, przepuszcza się tkaninę na pralnicy przez $^1/_4$—$^1/_2{}^0$ Bé roztwór chlorku bielącego i układa do skrzyń lub dołów cementowanych dla dania czasu działania chlorkowi. Obecność dwutlenku węgla w powietrzu przyspiesza je podług następujących reakcyi:

$$2\,CaOCl_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3 + CaCl_2 + 2\,HClO$$
$$HClO = HCl + O$$
$$CaOCl_2 + 2\,HCl = Ca\,Cl_2 + H_2O + Cl_2$$
$$H_2O + Cl_2 = 2\,H\,Cl + O$$

Przyrządzanie roztworu chlorku bielącego wskutek trudnej rozpuszczalności jego w wodzie odbywa się w specyalnym dziurkowanym bębnie, obracającym się poziomo około osi. Po umieleniu, spuszcza się do basenu

Ryc. 161.



cementowego, gdzie rozcieńczony wodą i wymieszany służy do użytku po odstaniu. Daleko lepszym środkiem bielącym jest podchloryn sodu NaOCl, otrzymany z $CaOCl_2$ przez strącenie wapna sodą

$$(CaOCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + NaCl + NaOCl)$$

lub elektrolitycznie z roztworu soli kuchennej przez przepuszczenie prądu elektrycznego:

$$Na\,Cl = Na + Cl;\ Na + H_2O = H + NaOH;\ 2\,NaOH + Cl = Na\,Cl + NaOCl = H_2O.$$

Do otrzymania tą metodą podchlorynu sodu używa się 10% roztwór soli kuchennej, a rozkład odbywa się w elektrolizatorach różnych systemów, jak Gebauera, Vogelsanga, etc. Podchloryn sodu oddziaływa na celulozę mniej szkodliwie niż bielący chlorek wapnia, wskutek swej łatwej rozpuszczalności działa równomierniej i niewymaga prawie kwaszenia z czasem zapewne całkowicie wyruguje chlorek bielący. Po chlorowaniu i wy-

płukaniu poddaje się teraz kwaszeniu kwasem solnym lub siarkowym ($^1/_2{}^0$ Bé). W systemie bielenia Thiesa odbywa się ta operacya w specyalnej zamkniętej skrzyni, napełnionej parą, w temperaturze 50—60° R, co pozwala stosować słaby kwas i powiększa działanie. Po wykwaszeniu i wypraniu wyciska się towar na t. zw. maglu wodnym i suszy.

Towar gładki przeznaczony do drukowania podlega jeszcze zestrzyżeniu puszku na powierzni na t. zw. postrzygarkach, w których, przechodząc nad wałkiem szybko chodzącym ze spiralnie ułożonymi nożami i płaskim nożem poziomym, zestrzyga się podobnie jak nożycami.

Bielenie lnu jest procesem więcej skomplikowanym wskutek większej zawartości zanieczyszczeń. Polega ono także na gotowaniu z alkaliami w celu przeprowadzenia nierozpuszczalnego kwasu pektynowego w rozpuszczalnych w alkaliach metapektynowych, i następnie zniszczeniu barwiących substancyi przez utlenianie na powietrzu, chlorem lub nadmanganianem potasu. Przędza bieli się podobnie jak tkaniny; zadowolimy się opisem bielenia tych ostatnich podług nowej irlandzkiej metody składającej się z 13 następujących operacyi:

1) Gotowanie z wapnem (8%) w kotłach przy małem ciśnieniu przez 14 godzin i następne pranie. (% liczyć na wagę towaru).

2) Kwaszenie kwasem solnym c. w. 1.025 przez 2—6 godzin i pranie.

3) 8-io godzinne gotowanie w 2% ługu z dodatkiem 2% kalafonii, spuszczenie płynu i ponowne 6-io godzinne gotowanie w 1% ługu i pranie.

4) Bielenie łąkowe 2—7 dniowe.

5) Chlorowanie w roztworze chlorku bielącego c. w. 1,0025 przez 4—6 godz. i pranie.

6) Kwaszenie kwasem siarkowym c. w. 1.005 2—3 godzin i pranie.

7) 4—5 godzinne gotowanie w $^3/_4$% ługu i pranie.

8) Bielenie łąkowe 2—4 dziennie.

9) Chlorowanie 3—5 godzinne roztworem chlorku 1.00125 i praniu. Towar niedostatecznie wybielony poddaje się jeszcze:

10) Mydleniu.

11) Bieleniu łąkowemu 2—4 dniowemu.

12) Chlorowaniu i praniu.

13) Następnemu 2—3 godz. kwaszeniu kwasem siarkowym c. w. 1.005 i praniu.

Cały przebieg bielenia trwa 3—6 tygodni; traci się 15—30% wagi lnu. Dla uniknięcia osłabiającego działania chlorku bielącego, stosują obecnie 1% nadmanganianu potasu, a osiadające na płótnie tlenki manganu usuwają kwasem siarkowym.

Bielenie juty jest dość trudne wskutek zawartości bastozy i jej własności łączenia się z alkaliami, chlorem i kwasami, przez co włókno kruszeje. Do farbowania bielenie jest zbytecznem, gdyż i tak juta farbuje się na żywe i trwałe kolory. Dla otrzymania białej juty podług Buscha pozostawia się ją przez noc w letniej wodzie dla zmiękczenia i następnie po wyciśnięciu gotuje $^1/_2$ godziny w 0.5 wodzie dla oddalenia części kleistych. Samo bielenie odbywa się przez 10 godzinne chlorowanie $^1/_2{}^0$ Bé chlorkiem bielącym, $^1/_2$ godzinne kwaszenie w $^1/_2{}^0$ kwasie solnym, pranie, 1 godzinne utlenienie 0.25% nadmanganianem potasu, $^1/_2$ godzinne działanie kwaśnego siarczynu sodu, pranie i mydlenie w celu otrzymania jedwabistego włókna.

Bielenie wełny. Najważniejszą operacyą dla otrzymania czystej wełny jest usunięcie tłuszczów, powstałych z potu owiec, a także kurzu i in-

nych zanieczyszczeń. Stanowią one przy brudnej wełnie do 60% jej wagi i składają się z soli potasowych kwasów tłuszczowych. Obojętny tłuszcz wełny jest to ester cholesteryny, izocholesteryny i alkoholu cerylowego; trudno się zmydla i nie jełczeje. Ma on konsystencyę maści i z wodą daje produkt łatwo wnikający w pory ciała, ceniony w medycynie, zwany lanoliną. Zależnie od pokarmu i dobrego żywienia zawartość soli potasowych jest rozmaitą i dochodzi do 20%. Część tych zanieczyszczeń usuwa się już przed strzyżą runa przez mycie owiec; pozostałość przez pranie dawniej w urynie obecnie w wodzie, mydle, sodzie, benzynie, eterze, 4 chlorku węgla, etc. Ze względu na tłuszcze woda używana do mycia musi być możliwie miękką t. j. niezawierającą soli wapnia i magnezu. Sodę, wolną od żrących alkaliów używa się tylko ze względu na jej taniość, gdyż jak wspominaliśmy działa ona zawsze ujemnie na wełnę; wyborowe gatunki pierze się tylko w czystem mydle. Dla zaoszczędzenia tego ostatniego korzysta się ze zmydlonych tłuszczów, znajdujących się w samej wełnie. Aparat do mycia (lewiatan) składa się z 4 — 5 żelaznych skrzyń napełnionych wodą o temperaturze 45° C z mieszadłami i grabkami, posuwającemi naprzód wełnę z jednego oddziału co drugiego. Woda po wymyciu przeprowadza się z jednej skrzyni do drugiej, etc., w ten sposób, że najbrudniejszą wełnę myję się w najbrudniejszej wodzie, a następnie w coraz czyściejszej. Owe tłuszcze zawieszone w wodzie, oddzielają następnie za pomocą wirówki lub kwasu siarkowego i odpowiednio przerabiają na lanolinę etc. lub też wodę z mycia wyparowują i tłuszcze palą dla otrzymania potażu. W niektórych fabrykach używają odpadków tłuszczowych zamiast węgla do palenia w kotłach. W ostatnich czasach dość rozpowszechniło się oddzielanie tłuszczów za pomocą eteru, benzyny, czterochlorku węgla. Wszystkie te płyny są niebezpieczne, bo są bardzo zapalne lub działają usypiająco (CCl_4). Lepszem jest nasycenie wełny oleiną (podług patentu Coninga), która rozpuszcza tłuszcze i przy następnem zmydlaniu amoniakiem i praniu usuwa wszystkie zanieczyszczenia. Bielenie odbywa się tylko w celu otrzymania zupełnie białej wełny lub jasnych kolorów. Polega ono na zniszczeniu barwnika za pomocą SO_2, tworzeniem leukozwiązków, łatwo jednak utleniających się na powietrzu, lub utlenieniu barwnika przez H_2O_2, Na_2O_2. Do siarkowania używa się SO_2 w stanie gazowym lub płynnym. W komorze wiesza się wilgotną wełnę, u dołu umieszcza żelazny garnek z siarką ($^1/_2$ wagi wełny) i zapala ją. Wełnę pozostawia w tej atmosferze przez 6—12 godzin, następnie wyjmuje się ją i pierze w wodzie. Można także luźną wełnę napoić kwaśnym siarczynem sodu i następnie poddać działaniu kwasu solnego; stosuje się ten sposób dość rzadko. Najlepszym środkiem bielącym wełnę jest H_2O_2. Zanurza się wełnę w 1—$1^1/_2$% roztworze H_2O_2 z dodatkiem małej ilości amoniaku, pozostawia tak kilka godzin i następnie pierze. Zamiast kosztownej wody utlenionej stosują też Na_2O_2, dodając doń gorzkiej soli $Na_2O_2 + MgSO_4 = Mg(OH)_2 + Na_2SO_4 + H_2O_2$ dla uniknięcia szkodliwdgo działania ługu żrącego.

Bielenie jedwabiu składa się także z dwóch operacyi: oddzienia części kleistych (serycyny) i samego bielenia. Zależnie od tego czy owe części kleiste są całkowicie oddzielone czy też nie, odróżnia się w handlu 3 gatunki jedwabiu: cuite (gotowany), souple (miękki) i écrue (surowy). Pierwszy z nich otrzymuje się przez działanie 30 — 35% roztworem mydła w temperaturze 90—95° C. Czynność ta zwana odgumowywaniem (dégomage) odbywa się w drewnianych czworokątnych wannach, wyłożonych

blachą miedzianą i zaopatrzonych w wężownicę parową do ogrzewania mydła. Motki jedwabiu zawieszone na drążkach drewnianych przesuwa się ręcznie w roztworze mydła; po dwudziestu minutach przenosi się je do drugiej wanny z mydłem, gdzie się znów myje i t. d. Cała operacya trwa $1^1/_2$ godziny. Mydło nasycone klejem jedwabiu t. zw. zaprawa mydła (Bastseife) używa się następnie do farbowania jedwabiu. Wydzielić je można za pomocą wapna, rozłożyć kwasem solnym i stosować powtórnie do odgumowywania. Następnie pierze się jedwab przy 60° w wodzie z małą domieszką mydła i sody, płucze, nakłada do wózków i gotuje w 10—15% mydła $^1/_2$ — 3 godzin zależnie od gatunku jedwabiu. W ten sposób postępując, otrzymać można zupełnie czysty jedwab wolny od części kleistych; traci on przytem na wadze od 18 — 30%. Jedwab miękki (Soie Souple) różni się od poprzedniego tem, że jest pozbawiony tylko niezbędnych części szkodliwych przy farbowaniu i traci na wadze 6 — 8%. W tym celu mydli się go w 10% roztworze mydła w 25 — 35° C 1 lub 2 godziny następnie traktuje w 90 — 100° $1^1/_2$ godziny roztworem kamienia winnego (3—4 gr. w litrze) i płucze w wodzie. Surowy jedwab (écrue) otrzymuje się przez słabe płukanie w wodzie z małym dodatkiem mydła; traci on 1—6% wagi. Samo bielenie jedwabiu odbywa się podobnie jak przy wełnie; poddaje się działaniu dwutlenku siarki lub też lepiej słabego roztworu H_2O_2. Podług patentu Spindlera dodatek acetonu lub alkoholu do H_2O_2 pozwolą przy 1 godzinnem ogrzewaniu do wrzenia bielić jedwab bez poprzedniego odgumowywania.

Farbiarstwo.

Od najdawniejszych czasów ludzie nie zadawalali się tkaninami o naturalnej barwie samego włókna, lecz widząc w przyrodzie najrozmaitsze, przyjemne dla oka barwy, starali się i odzieży swej nadać większą rozmaitość, farbując tkaniny, przędzę, lub też częściowo nakładając na nie farbę, czyli drukując. Do niedawna mała garstka znanych roślinnych i zwierzęcych barwników i tajemniczość, jaką farbiarstwo i drukarstwo były otaczane, nie sprzyjały rozwojowi tych gałęzi przemysłu. Dopiero wprowadzenie barwników otrzymanych z produktów destylacyi smoły i zajęcie się farbiarstwem ludzi wykształconych, którzy zbadali jego teoretyczne zasady i opracowali nowe metody fabrykacyi wywołało znaczny rozwój tego działu techniki.

Na czem polega sam proces farbowania — odpowiedzieć jednem zdaniem nie można, ze względu choćby na rozmaitość włókien i barwników; jest to kwestya dokładnie dotąd nie zbadana i nie rozstrzygnięta. Pod tym względem panują jeszcze różne zapatrywania. Jedni tłómaczą proces farbowania mechanicznem utrwaleniem zabarwionych cząsteczek w porach włókna; drudzy łączeniem się substancyi włókna z barwnikiem z utworzeniem ciała nierozpuszczalnego w wodzie; inni — rozpuszczeniem się barwnika w włóknie. Wszystkio te teorye mają pewną dozę słuszności lecz żadna z nich nie jest bez zarzutu. Jeżeli kawałek tkaniny zwilżymy słabym roztworem alkalicznym β-naftolu, wysuszymy i zanurzymy w roztworze octanu dwuazotowanej paranitraniliny, to w porach tkaniny wytworzy się czerwony barwnik $C_6H_4(NO_2)N = NC_{10}H_6OH$, którego nie można z niej usunąć przez pranie. Sądząc z tego przykładu należałoby uważać mechaniczną teoryę utrwalania barwników na włóknie za najracyonalniejszą. Nie objaśnia ona jednak zjawiska dlaczego wełna lub jedwab wyciąga barwnik z roztworów wielu barwników azowych lub pochodnych trójfenylometanu, farbując się na dany kolor, czego nie czyni bawełna lub len. Według Knechta, wełna dzięki zawartości kwasu lanuginowego, a jedwad fibroiny zachowują się podobnie jak amidokwasy, i mogą się łączyć tak z zasadowymi jak kwaśnymi barwnikami, tworząc nierozpuszczalne w wodzie sole, czego nie daje celuloza, zawierająca tylko grupy hydroksylowe. Te fakty przemawiają za chemiczną teoryą farbowania. Znanym jest jednak cały szereg barwników, przeważnie tetrazowych (disazowych) farbujących bawełnę bezpośrednio. Witt objaśnia ten proces w następujący sposób: Jeżeli mamy ciało trudniej rozpuszczalne w wodzie niż w eterze, to przy kłóceniu przejdzie ono z wody do eteru. Podobnież dzieje się przy farbowaniu: barwnik łatwiej rozpuszczalny w włóknie niż w wodzie przecho-

dzi na włókno farbując je, czyli tworząc stały roztwór podobnie jak tlenki metaliczne rozpuszczają się w roztopionem szkle. Zabarwienie to może być z włókna usunięte przez działanie substancyi, mającej własność łatwiejszego rozpuszczania barwnika niż włókno, jak to czyni w wielu razach alkohol. Teorya Witta jest najogólniejsza i wyjaśnia prawie wszystkie procesy farbowania; nie ulega jednak wątpliwości, że tak mechaniczne jak i chemiczne utrwalanie odgrywają większą lub mniejszą rolę, w procesie farbowania.

Bancroft dzielił barwniki na bezpośrednie (substantywne) i pośrednie (adjectywne). Hummel nazywa barwniki należące do tych dwóch grup: monogenetycznymi i poligenetycznymi. Pierwsze z nich farbują włókno bezpośrednio, np. błękit saski—wełnę, benzopurpuryna-bawełnę. Pośrednie same przez się nie farbują, dają jednak z tlenkami metali zabarwione ciała i często zależnie od stosowanych tlenków względnie soli różne kolory, jak np. alizaryna z glinką czerwony, z tlenkiem żelazowym—ciemnofiołkowy. Taki podział barwników nie jest racyonalny, gdyż fuksyna np.: jest względem wełny i jedwabiu barwnikiem bezpośrednim, dla bawełny zaś—pośrednim. Odpowiedniejszy jest podział barwników w zależności od ich składu chemicznego i powinowactwa do włókien na następujące grupy:

Zasadowe — pochodne trójfenylometanu, azyny, niektóre azowe, zawierające grupy amidowe, a nie zawierające grup sulfo, jak np. fuksyna, zieleń malachitowa, safranina, błękit metylenowy, rodamina, brunat Bismarcka etc.

Kwaśne — są to sole sodowe lub wapniowe barwników zawierających grupy sulfo lub COOH. Do nich należy większość azowych, jak ponsa, oranże; kwaśne fiolety, zielenie, fuksyny; karmin indygowy i barwniki zawierająoe grupy nitro, jak kwas pikrynowy, żółty naftolowy S i t. d. Farbują tylko wełnę i jedwab bezpośrednio w obecności wolnych kwasów.

Bezpośrednie na bawełnę: — do nich należą barwniki azowe nazywane także tetrazowymi przeważnie pochodne benzydyny, także siarkowe otrzymywane przy stopie amidofenolu i pokrewnych ciał z siarką. Farbują one bawełnę z roztworów lekko alkalicznych z dodatkiem soli kuchennej, glauberskiej lub siarczku sodu. Niektóre z nich farbują wełnę i jedwab z roztworów obojętnych lub słabo kwaśnych. Do tej grupy barwników należą: benzopurpuryna 4 B, erika G i B, chrysofenina, błękit chicago, barwniki dwuaminowe Cassella, błękit katygenowy, czarny thionowy, etc.

Zaprawowe — dające z tlenkami metali osadzonymi na włóknie zabarwione laki. Do nich należą barwniki zawierające przeważnie grupę hydroksylową, jak alizaryny, galocyanina i roślinne: kampesz, kwercytron.

Barwniki — wytwarzane na samem włóknie, jak indygo, czerń anilinowa, czerwień paranitranilinowa, katechu, etc. W powyższym podziale użyliśmy terminu zaprawa. Pod nazwą tą (po niemiecku Beize, po francuzku Mordant) pojmuje się w farbiarstwie i drukarstwie ciała służące do utrwalenia barwników na włóknie; zależnie od barwnika, włókna i żądanego odcienia używa się rozmaitych zapraw. Do zapraw należą sole glinu, żelaza, chromu, dające np. z pochodnemi alizaryny zabarwione laki; taninę, sumak, stosują do utrwalenia na bawełnie barwników zasadowych; olej turecki (sulforycynowy) używają w celu dokładniejszego utrwalenia i ożywienia czerwieni alizarynowej. Zanim przystąpimy do opisu

czynności farbowania wymienimy najważniejsze z zapraw i podamy sposoby ich przyrządzania.

Octan glinu $Al(C_2H_3O_2)_3$ otrzymuje się przez podwójny rozkład siarczanu glinu i octanu ołowiu $Al_2(SO_4)_3 + 3\ Pb(C_2H_3O_2)_2 = 2\ Al(C_2H_3O_2)_3 + 3\ Pb\ SO_4$ lub rozpuszczenie wodzianu glinu w kwasie octowym. Dodatek pewnej ilości sody, zobojętniającej kwas octowy, daje sole zasadowe, które zależnie od składu przy ogrzewaniu z rozmaitą łatwością rozkładają się w porach tkaniny, osadzając wodzian i tlenek glinu; na tej własności opiera się zaprawianie bawełny.

Siarczano-octan glinu powstaje z siarczanu przez działanie nań octanem ołowiu np.: $Al_2(SO_4)_3 + Pb(C_2H_3O_2)_2 = 2\ Al(SO_4)\ (C_2H_3O_2) +$ lub przez rozpuszczenie w kwasie octowym zasadowego siarczanu glinu np.: $Al_2(SO_4)_3 + 2\ Na_2CO_3 + 2\ H_2O = Al_2(SO_4)\ (OH)_4 + Na_2SO_4 + 2\ CO_2$ i $Al_2SO_4(OH)_4 + C_2H_4O_2 = Al_2(SO_4)\ (C_2H_3O_2)\ (OH)_3 + H_2O$. Powyższa zaprawa jest związkiem jeszcze mniej stałym i zanurzona w niej bawełna po wysuszeniu w 32^0 w wilgotnej atmosferze (w t. zw. wieszalni) zatrzymuje prawie całą zawartość glinki.

Rodanek glinu $Al(CNS)_3$ otrzymuje się z siarczanu przez działanie nań rodanku baru; używa się w drukarstwie, gdyż nie działa na żelazo, dzięki czemu, stosując go można otrzymać czysty różowy alizarynowy.

Siarczan glinu normalny i zasadowe; ostatnie otrzymuje się z pierwszego przez dodanie mniejszej lub większej ilości sody; im siarczan glinu bardziej jest zasadowy, tem łatwiej rozkłada się na włóknie, wydzielając $Al(OH)_3$ czego normalny nie czyni.

Ałun używa się jako zaprawa przy farbowaniu wełny ponieważ posiada ona własności pochłaniania wodzianu glinu i pozostawiania kwasu siarkowego w kąpieli.

Octan chromu otrzymuje się podobnie jak octan glinu; różni się jednak wiele od ostatniego, ponieważ nawet bardzo zasadowe jego sole trudno się rozkładają, oddając $Cr(OH)_3$ tkaninie. Z tego powodu w farbiarstwie nie znajduje zastosowania; za to w drukarstwie jest ważną zaprawą.

Nitro-octan chromu powstaje przez redukcyę dwuchromianu sodu gliceryną w obecności kwasów octowego i azotowego $Na_2Cr_2O_7 + 3\ HNO_3 + 2\ C_2H_4O_2 + 3\ H_2 = Cr_2(NO_3)\ (C_2H_3O_2)_2\ (OH)_2 + 2\ KNO_3 + 4\ H_2O$; używany jest w drukarstwie.

Dwuchromiany sodu i potasu stosuje się jako zaprawy wełniane.

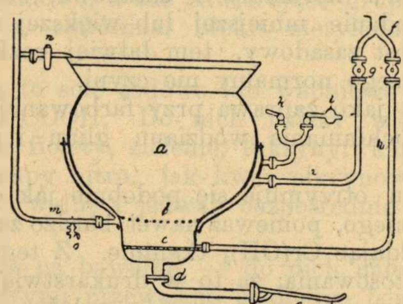
Kwaśny siarczyn chromu przy suszeniu i parowaniu SO_2, pozostawia na tkaninie $Cr(OH)_3$, dzięki czemu używa się w drukarstwie do zaprawiania bawełny. Alkaliczna zaprawa chromowa, stosowana także w tym celu, otrzymuje się przez rozpuszczanie wodzianu chromu w ługu sodowym. Jest ona nietrwałą; mały dodatek gliceryny zapobiega zbyt prędkiemu jej rozkładowi. Na włóknie wydziela się wodzian chromu przez kilkagodzinne leżenie.

Drzewny octan żelaza otrzymuje się przez rozpuszczenie opiłek żelaznych w drzewnym kwasie octowym. Dzięki zawartości części smolistych, a głównie pyrokatechiny nie utlenia się tak łatwo jak czysty octan żelaza; ma duże zastosowanie przy farbowaniu bawełny. Tak zwany azotan żelazowy używany jako zaprawa na bawełnę i jedwab składa się przeważnie z normalnego i zasadowego siarczanu żelazowego z małą domieszką azotanu żelazowego; powstaje przez ogrzewanie siarczanu żelaza z kwasami siarkowym i azotowym. Powyższe dwie zaprawy rozkładają się przez ogrzewanie przyczem osadzają na włóknie wodziany żelaza

lub nierozpuszczalne sole zasadowe. Prócz tych dwóch stosują się i inne sole żelaza, z których najważniejszą jest koperwas żelazny. Z innych zapraw metalicznych używane są jeszcze: octan wapnia, sól cynowa (chlorek cynowy), czterochlorek cyny, octan cyny, siarczan miedzi, kamień winny, emetyk ($C_4H_4K(SbO)O_6$), szczawian i fluorki antymonu (używane dla utrwalenia garbnika) i wiele innych.

Do najważniejszych zapraw organicznych należą: olej turecki i tanina. Pierwsza z nich o składzie chemicznym dokładnie dotąd nieokreślonym otrzymuje się z oleju rycynowego przez powolne (12—24 godzin) dodawanie przy oziębianiu i mięszaniu stężonego kwasu siarkowego, wysolenie, płukanie w wodzie i rozpuszczenie w ługu lub amoniaku. Olej turecki zawiera prócz kwasu rycynowego i jego siarczanego estru, produkty polimerynacyi kwasów trój, cztero i pięciorycynowego; dzięki własności łatwego rozkładania się kwasów tłuszczowych na włóknie ma w farbiarstwie i drukarstwie szerokie zastosowanie. Tanina $C_{14}H_{10}O_9$ i odwar sumaku (liści i gałązek Rhus coriaria zawierających około 20% garbnika) używane są do utrwalania barwników zasadowych, a w połączeniu z solami żelaza jako zaprawy dla ciemnych kolorów alizarynowych. Bardzo

Ryc. 162.

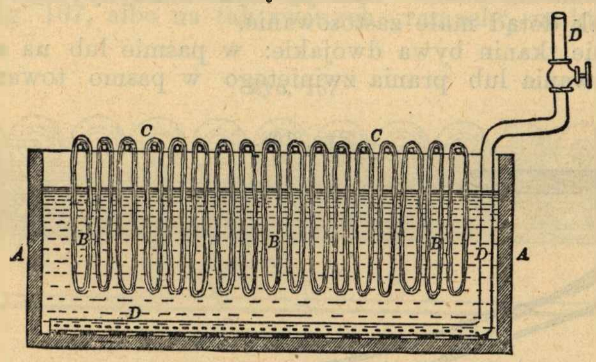


ważnym czynnikiem przy farbowaniu jest dobra miękka woda. Niestety nie wiele fabryk posiada wodę czystą. Zawartość soli wapniowych i magnezowych w wodzie powoduje strącanie się wielu barwników w postaci lak i wpływa ujemnie na czystość odcieni. Mydło używane do prania daje z twardą wodą nierozpuszczalne mydła wapniowe lub magnezowe, które osiadają na włóknie, utrudniając zaprawianie i farbowanie i często są przyczyną plam. Woda zawierająca sole żelaza uniemożliwia otrzymanie czystego czerwonego wyfarbowania alizaryną (t. zw. tureckiego), przy farbowaniu wielu jasnych kolorów zmienia również ich odcień; przy bieleniu wełny daje jej odcień żółtawy. Wolne kwasy, zanieczyszczenia organiczne i mineralne, które się często znajdują w wodzie małych rzeczułek ognisk przemysłowych wywierają także wielce szkodliwy wpływ na dobroć produkowanego towaru, to też najracyonalniejszem choć bardzo kosztownem jest sztuczne zmiękczanie i filtrowanie wody, stosowane np. przy praniu wełny w wielu fabrykach. Samo farbowanie, pranie i suszenie odbywa się na specyalnych maszynach i zależnie od włókna i jego postaci: luźnej, przędzy lub tkaniny. Najprostszy przyrząd do farbowania luźnej przędzy przedstawia nam ryc. 162. Jest to miedziany kocioł z podwójnem dnem,

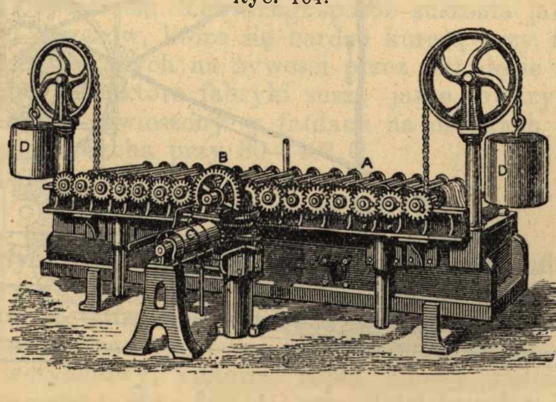
ogrzewany pośrednio zapomocą pary, zasilanej przez rury i wężownicę C; woda kondensacyjna i nadmiar pary odchodzą przez rurę *m*, kran *c* służy do wypuszczenia pozostałej farby. Kocioł napełnia się wodą, wlewa doń rozpuszczony barwnik, wrzuca wygotowauą bawełnę lub oczyszczoną wełnę i farbuje mieszając i ogrzewając do odpowiedniej temperatury. Daleko prędzej odbywa się farbowanie luźnej bawełny i w postaci szpulek w mechanicznych aparatach, w których farba krąży.

Aparat Cohnena jest połączeniem przyrządu do farbowsnia z wirówką. Po ufarbowaniu puszcza się wirówkę dla oddalenia nadmiaru farby, a po wypłukaniu bawełny i usunięciu wody, suszy. Farbowanie luźnej bawełny w takich aparatach odbywa się bardzo dobrze, małe nierówności powstałe przez wadliwe krążenie płynu wyrównywa następne przędzenie. Gorzej jest z przędzą nawiniętą na szpulkach: na nich są bowiem wszystkie nierówności bardzo widoczne. Dla ulepszenia krążenia płynów stosują w niektórych aparatach (B. Thiesa) próżnię, a u Kenkeloera wypełniają szczeliny piaskiem etc. Niejednokrotnie farbują też przędzę (osnowę) na maszynach ciągłych, gdzie nitki przechodzą po wałkach przez roztwór barwnika, znajdujący się w drewnianych skrzynkach. Wyciskacze wyrównywują i wyciskają nadmiar farby. Jest to kadź drewniana ogrzewa-

Ryc. 163.

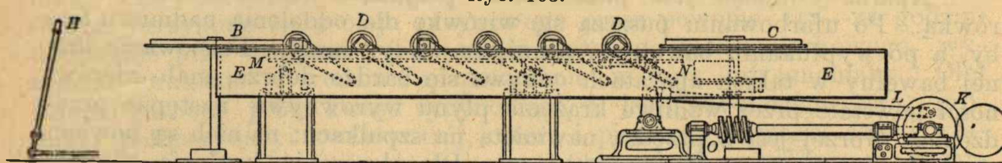


Ryc. 164.



na parą; samo farbowanie odbywa się ręcznie przez przeciąganie przędzy po wałkach. Można je urządzić mechanicznie, jak to widać na rys. 164, gdzie wałeczki A z przędzą wiszącą na nich, obracane są za pomocą kół zębatych i koła B pędzonego z transmisyi. Do prania przędzy w motkach zbudowano różne maszyny, jak np. przedstawione na rys. 165, przędza wisi na czworokątnych drewnianych wałkach, obracających się około

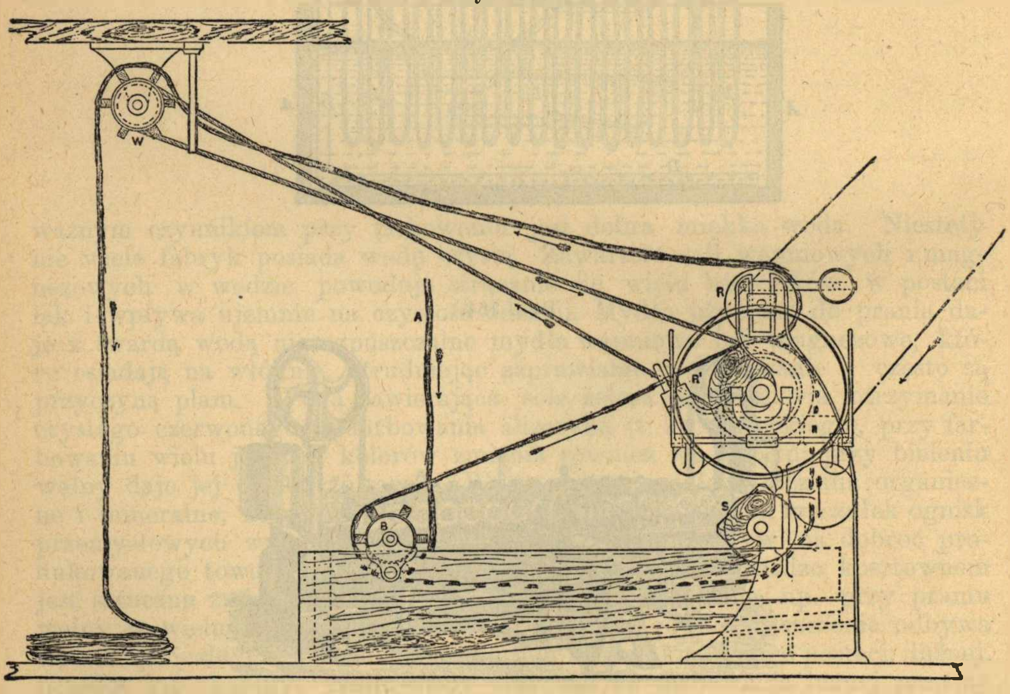
Ryc. 165.



swej osi i ciągnionych zapomocą łańcucha bez końca w koło kadzi E napełnionej wodą. Do osuszania luźnej bawełny, szpulek i przędzy służą komory ogrzewane parą z wietrznikiem usuwającym wilgotne powietrze; przędzę wiesza się na drążkach, luźną bawełnę umieszcza się w skrzynkach z dziukowanemi dnami. Istnieją także maszyny ciągłe do suszenia, mają one jednak dotąd małe zastosowanie.

Farbowanie tkanin bywa dwojakie: w pasmie lub na szeroko. Maszyna do farbowania lub prania zwiniętego w pasmo towaru składa się

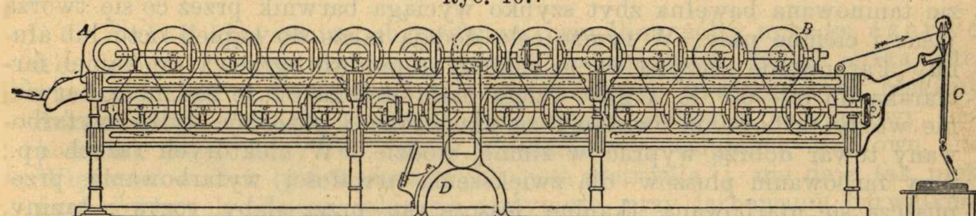
Ryc. 166.



z drewnianej lub żelaznej kadzi ogrzewanej zapomocą pary i wielokątnego motowidła *M* obracającego się około swej osi; pasmo tkaniny spada własnym ciężarem z motowidła *M* na dno kadzi, przechodzi pod rolką *r* i między grabiami *G* na ciągnące je motowidło *M*, gdzie tworzy drugi szereg, podobnie trzeci i t. d., wreszcie z ostatniego dołem przechodzi na pierwszy. Po ufarbowaniu lub wypraniu odkładacz *O* wyrzuca towar na wózek. Maszyny służące wyłącznie do prania różnią się jak np. fig. 166 większymi wymiarami kadzi, zaopatrzone są w walce wyciskające *R*,*R*, w kanciasty walec *S*, obracający się około swej osi i bijący kantami przechodzący towar. Motowidła *B* i *W* służą do nadania kierunku towarowi. Znane są także wanny i pralnice ciągłe, podobne do wyżej opisanych; towar przechodzi w nich kilkakrotnie po motowidle i przez płyn, pochłania barwnik, lub pozbywa się zanieczyszczeń i opuszcza maszynę na drugim końcu układając się w wózku. Farbowanie sztuk na szeroko odbywa się na dżygierach (jiggrach), napawaczkach lub maszynach ciągłych. Przy farbowaniu farbami siarkowemi, które się łatwo utleniają i wskutek tego nierówno farbują, dodaje się do dżygierów wyciskaczkę i tak się je umieszcza obok siebie, aby towar po ufarbowaniu i wyżęciu, przechodził do drugiego dżygiera, gdzie się zaraz płucze.

Suszenie tkanin odbywa się albo przez przepuszczanie ich po powierzchni obracających się miedzianych cylindrów ogrzewanych parą jak to widać na fig. 167, albo na tak zwanych „ramach", na których tkanina

Ryc. 167.



Suszarka cylindryczna.

trzymana na brzegach zapomocą igiełek lub ściskaczy (łapek), umieszczonych na łańcuchu bez końca, przechodzi w stanie napiętym przez komorę ogrzaną ciepłem powietrzem. Ten drugi sposób suszenia jako kosztowniejszy stosuje się do towarów, które się bardzo kurczą przy farbowaniu, lub do jasnych odcieni, tracących na żywości przez zetknięcie z miedzianą powierzchnią cylindra. Niektóre fabryki suszą jasne towary w t. zw. wieszalniach, gdzie towar zawieszony w fałdach na drążkach w ogrzanej parą komorze powoli wysycha przy 30—40° C.

Barwniki zasadowe.

Do tej grupy należą: ż ó ł t e: auramina, fosfina, tioflawina T, żółty akrydynowy; b r u n a t n e: chryzoidyna, brunat Bismarka, flavindulina; c z e r w o n e: fuksyna, sufranina, rodamina, szkarłat indulinowy, pyronina, etc.; z i e l o n e: zieleń malachitowa, metylenowa, brylantowa; n i e b i e s k i e: błękitny, metylenowy, victoria, capri, nilowy, indoinowy, setocyanina, indulina, nigrozyna, etc.; f i o ł k o w e: fiolet metylowy, metylenowy,

krystaliczny. Ważne są one przy farbowaniu bawełny, na której dają żywe choć niezbyt trwałe kolory. Farbuje się je na zaprawie garbnikowej, która z tymi barwnikami tworzy nierozpuszczalne w wodzie laki, rozpuszczalne w nadmiarze garbnika. Zaprawianie przędzy odbywa się przez zanurzenie jej w 1% roztworze taniny i pozostawienie przez noc. Bawełna posiada własnosć wyciągania garbnika z jego roztworów i po kilkogodzinnem leżeniu większa część taniny przechodzi na włókno; wtedy wyjmuje się przędzę, wyciska i poddaje działaniu soli antymonowych, przez zanurzenie w roztworze emetyku przy 50—60° C.

Przy zaprawianiu tkanin przepuszcza się je przez 3—7% roztwór taniny (40° C), równomiernie wyciska między walcami wyżymaczki i albo nawija na rolkę i tak pozostawia przez kilka godzin, lub suszy po wyżęciu; następnie przepuszcza się przez o połowę słabszy roztwór emetyku przy 50—60° i pierze dokładnie w wodzie. Te dwie ostatnie czynności odbywają się na specyalnej maszynie, składającej się z dwóch kadzi z rolkami: pierwszej napełnionej roztworem emetyku lub zastępujących go tańszych soli antymonowych ($SbFl_3$. Na Fl, Sb Fl_3 $(NH_4)_2$ SO_4 etc.) zobojętnionych sodą i drugiej z sodą do płukania. Towar przechodząc po rolkach pozostaje w pierwszej skrzyni 1 minutę; czas ten wystarcza na strącenie taniny. Zamiast tej ostatniej używają także ekstraktów tańszych ciał garbnikowych jak np. sumaku. Po dokładnem wypłukaniu w wodzie poddaje się przędzę lub tkaninę farbowaniu na odpowiednich maszynach, używając słabych roztworów barwnika i stopniowo wzmacniając dodatkiem stężonego roztworu, a to dla równomiernego farbowania, gdyż w przeciwnym razie taninowana bawełna zbyt szybko wyciąga barwnik przez co się tworzą jasne i ciemne pasy. W tymże celu dodają także do kąpieli octu lub ałunu. Farbowanie zaczyna się na zimno, stopniowo ogrzewa się kąpiel farbiarską do 50—60° R, a gdy wzięta mała próbka okaże żądane zabarwienie wtedy farbowanie uważamy za ukończone i pozostaje tylko wyfarbowany towar dobrze wyprać w zimnej wodzie. W niektórych razach np.: przy farbowaniu pluszów dla zwiększenia trwałości wyfarbowania przepuszcza się ufarbowaną tkaninę jeszcze raz przez słaby roztwór taniny. Barwniki zasadowe przedstawiają dla wełny lub jedwabiu mniejsze znaczenie. Wełnę farbuje się bez zaprawiania, wprost słabymi roztworami barwników z małym dodatkiem octu dla osłabienia szkodliwego wpływu soli wapiennych i magnezowych, znajdujących się w twardej wodzie. Obecność kwasów mineralnych zmniejsza powinowactwo wełny do barwników zasadowych. Aby otrzymać jasne kolory farbują też z dodatkiem mydła (5%) przy 50—60° i następnie bielą bezwodnikiem siarkowym. Przy farbowaniu jedwabiu dla równomierniejszego wyczerpania barwnika, a także powiększenia połysku włókna dodaje się do kąpieli farbiarskiej kleje jedwabiu, które zostały przy praniu surowego jedwabiu, lekko je zakwaszając. Dla ożywienia odcienia poddaje się jedwab po ufarbowaniu działaniu słabego roztworu kwasu octowego lub siarkowego, co znacznie ożywia kolory i daje włóknu szelest przy gięciu.

Barwniki kwaśne.

Do nich należą: żółte: tartracyna, żółty chinolinowy, kwas pikrynowy, żółty trwały, naftolowy S, metanilowy, flawacyna; pomarańczowe: oranż naftylaminowy, dwufenylaminowy i inne marki oranżów azowych; czerwone: kwaśna fuksyna (Säurefuchsin), różne marki ponceaux,

bordeaux i szkarłatów, czerwień trwała (Echtroth), czerwony na sukno, azofuksyna kwaśna (azosäure-fuchsin); zielone: zieleń kwaśna, na wełnę, naftalinowa; niebieskie: błękit saski (indygokarmin), błękit patentowany, trwały, ketonowy, wodny, alkaliczny, rozpuszczalne induliny i nigrozyny; ciemno niebieskie: czarny naftalowy, naftylaminowy, palatynowy; fijołkowe: różne marki kwaśnych fijoletów. Barwniki powyższe farbują tylko wełnę i jedwab, z roślinnych zaś włókien jutę; niektóre z nich farbują także włókna zaprawione; o nich mówić będziemy w odpowiednim rozdziale. Przy farbowaniu wełny do roztworu barwnika dodaje się 10% (na wagę towaru) soli glauberskiej, zanurza w nim zwilżoną wełnę i stopniowo ogrzewa do 80° C, dodając częściowo kwasu siarkowego, albo zamiast tego ostatniego 10% kwaśnego siarczanu sodu, które służą do równomierniejszego farbowania (wyciągania barwnika). Jedwab farbuje się barwnikami zasadowymi z dodatkiem mydła zawierającego kleje jedwabiu (głównie dla przędzy) i kwasu siarkowego. Do farbowania tych dwóch gatunków włókien znajdują znane zastosowanie barwniki kwaśne dzięki łatwości farbowania i żywości otrzymanych odcieni; są one niezbyt trwałe i towary farbowane niemi puszczają w gorącej wodzie. Błękit alkaliczny jako trudno rozpuszczalny w kwasach, farbuje się godzinę na gorąco z dodatkiem 2% boraksu, $^1/_2$% sody lub 5% szkła wodnego, następnie pierze się w wodzie i ożywia przez 15 minutowe traktowanie przy 70° C 1—4% kwasem siarkowym lub 3—14% kwaśnym siarczanem sodu.

Barwniki bezpośrednie.

Żółte: chrysamina, chrysofenina, primulina, żółty mikado; czerwone: kongo, benzopurpuryna, czerwień dwuaminowa, trwała erika, etc.; zielone: zieleń dwuminowa, ciemna benzowa; niebieskie: błękitny, dwuaminowy, chicago, sambesi, benzoazuryna, siarkowe (katygenowy, bezpośredni, etc.); czarne: czarny dwuaminowy, columbia, siarkowe, etc. Większość z nich (prócz siarkowych) jest nietrwała i nie daje tak pięknych i żywych odcieni jakie się otrzymuje przy farbowaniu barwnikami zasadowemi; taniość ich jednak, a także łatwość farbowania nimi bawełny bez zaprawiania spowodowały poniekąd przewrót w fabrykacyi tanich tkanin. Barwniki bezpośrednie można podzielić na dwie główne grupy: dwuaminowe i siarkowe. Pierwsze z nich farbują bawełnę na gorąco z roztworów obojętnych lub słabo alkalicznych z dodatkiem 5—15% soli kuchennej, glauberskiej i 5% sody lub 2—3% mydła i fosforanu sodu, zależnie od natury barwnika, przyczem sole mineralne służą głównie do zmniejszenia rozpuszczalności barwnika w wodzie i powolniejszego osadzania go na tkaninie (wysolenie). Wiele z tych barwników przez następne traktowanie na gorąco solami miedzi lub chromu nabiera trwałości na działanie promieni słonecznych jak np. benzoazuryna; inne znów traktowane dwuazotowaną paranitraniliną lub poprzednio dwuazotowane na tkaninie roztworem kwasu azotowego i przepuszczone następnie przez alkaliczny roztwór β-naftolu, metofenylendwuaminu, etc. łączą się z nimi, dając pełniejsze i trwalsze na pranie kolory.

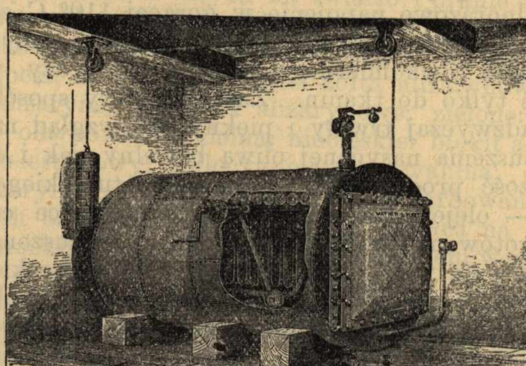
Farbowanie barwnikami siarkowymi tem się różni od poprzedniego, że dla rozpuszczenia barwnika używa się siarczku sodu (mniej więcej w podwójnej ilości barwnika). Pewne ilości sody, soli kuchennej lub glauberskiej tak samo są tu niezbędne dla lepszego wyciągnięcia barwnika. Farbują one trochę trudniej niż dwuaminowe; pozostawiając sporo nieużytego bar-

wnika, który się pozostawia do następnego farbowania. Sole miedzi i chromu często ożywiają wyfarbowania. Niektóre z nich np. niebieskie po ufarbowaniu poddaje się utlenieniu na powietrzu, w parownikach przy dostępie powietrza wodą utlenioną lub dwuchromianem sodu dla wywołania właściwego odcienia przy wszystkich prawie siarkowych barwnikach pamiętać należy aby podczas farbowania bawełna nie stykała się z powietrzem, gdyż powstają plamy, wskutek utleniania się barwnika. Dla uniknięcia tych nierówności operuje się pod powierzchnią płynu farbującego, następnie szybko się wyciska i płucze w dużej ilości wody. Przy farbowaniu wełny bezpośrednie barwniki znajdują małe zastosowanie; liczne z nich używa się do farbowania jedwabiu ze słabo kwaśnych lub obojętnych roztworów z dodatkiem soli grauberskiej. Natomiast ważnymi są one dla półwełny i półjedwabiu, ponieważ umożliwiają w wielu razach jednoczesne farbowanie obydwóch włókien w obojętnych roztworach; w alkalicznych barwią przeważnie bawełnę, a w słabo kwaśnych jedwab lub wełnę. Do najważniejszych barwników ze względu na trwałość należą utrwalane na włóknie zapomocą tlenków metalów t. zw. zaprawowe. Nie są one tak żywe jak zasadowe lub kwaśne i nie tak łatwe do farbowania, ale przy fabrykacyi tkanin trwałych na światło i pranie odgrywają ważną rolę. Do tej grupy należą: b a r w n i k i n a t u r a l n e: żółte: żółte drzewo, kwercytron, szakłak; czerwone: koszenila, lacdye, czerwone drzewo; czarnoniebieskie: kampesz; s z t u c z n e: żółte: żółta alizarynowa GG,, galloflawina; czerwone: alizaryna, bordeaux alizarynowe; zielone: zielona alizarynowa i wirydyna; oliwkowa: ceruleina; niebieskie: błękit alizarynowy, błękit antracenowy-celestynowy, gallocyanina, fenocyanina; czarne: chromotrop, czarny, alizarynowy, dyamentowy. Przy farbowaniu bawełny najważniejszym z tych barwników jest alizaryna, dająca na włóknie, zaprawionem olejem tureckim i glinką z małym dodatkiem wapna, piękne czerwone, najtrwalsze ze wszystkich zabarwienie znane pod nazwą „tureckiego“ lub „adryanopolskiego. Sama czynność zaprawiana na czerwień turecką jest skomplikowana i wymaga dużo czasu; jest też dużo sposobów postępowania, jako to: dawny, nowy, Steinera, Schlieper - Bamma, etc. Wszystkie te sposoby polegają na utrwaleniu na włóknie najprzód olejów, a następnie glinki, farbowaniu i ożywieniu. Dawny sposób jest najbardziej skomplikowany, lecz daje najlepszy kolor czerwony; bywa przeto i teraz niejednokrotnie stosowany. Postaramy się w krótkości opisać jego przebieg. Surową przędzę wygotowuje się przez 4 — 5 godzin w $^3/_4{}^0$ Bé ługu sodowym w kotle pod ciśnieniem 2 atm., płucze się, wiruje i suszy. Tak oczyszczoną zanurza się w ciepłej 40^0 C emulsyi, otrzymanej przez zmieszanie zjełczałej oliwy (turnantowej) z krowim kałem (w stosunku 15:2) z dodatkiem pewnej ilości sody, nastawionej na $1^1/_2{}^0$ Bé, dokładnie się zwilża, wyciska, po kilkogodzinnem leżeniu wiesza dla obeschnięcia na powietrzu i suszy w ogrzanych komorach przy 60^0 C. Ta operacya powtarza się jeszcze dwa razy i ma na celu utrwalenie większej ilości tłuszczu, dzięki utlenianiu się tego ostatniego na włóknie i przejściu w związek nierozpuszczalny. Cząsteczki oleju źle utrwalone usuwa się przez czterokrotne traktowanie $1^1/_2{}^0$ Bé roztworem sody i wyżęcie. Po wysuszeniu na powietrzu i w ogrzanych komorach pozostawia się przędzę przez dobę w wodzie ogrzanej na 55^0 C i płucze, a to dla dokładniejszego oczyszczenia. Po wysuszeniu przędza podlega dalszym operacyom zaprawienia, z których pierwsza polegająca na 6 godzinnem pozostawieniu towaru przędzy w 1^0 Bé roztworze ciepłego sumaku (50^0 C) ma na celu usunięcie ujem-

nych własności „martwej“ bawełny. Po wyżęciu wkłada się przędzę do ciepłego (50°) $5^1/_2$ Bé roztworu zasadowego ałunu, otrzymanego przez rozpuszczenie 4 cz. ałunu w ciepłej wodzie i dodanie na zimno 1 cz. sody, rozpuszczonej w wodzie. W tym roztworze pozostawia się przędzę przez 24 godz., następnie dokładnie pierze i suszy. W ten sposób zaprawioną bawełnę, zawierającą sole glinki z utlenionymi tłuszczami i garbnikiem farbuje się w drewnianych kadziach z początku na zimno, następnie przez godzinę stopniowo podnosząc temperaturę do wrzenia i przy tej temperaturze $^1/_3$—1 godz., biorąc na wagę bawełny 8—10% alizarynowy 20%, 3—5% sumaku i 30% krwi bydlęcej. Woda do farbowania nie powinna być bardzo twardą ani zawierać żelaza; pewne ilości wapna są jednak niezbędne; przy stosowaniu bardzo miękkiej wody dodaje się przeto trochę kredy. Wyfarbowana przędza posiada brudny kolor brunatnoczerwony; dla otrzymania należytego żywego odcienia poddaje się ją „ożywieniu“, które polega na gotowaniu pod ciśnieniem w 3% roztworze sody krystalicznej z 3% łoju palmowego, płukaniu w wodzie, powtórnem gotowaniu pod ciśnieniem w roztworze mydła palmowego z dodatkiem 0,15% soli cynowej (chlorku cynowego) na wagę bawełny i praniu dokładnie w wodzie. Metoda Steinera różni się od poprzedniej zastąpieniem trzykrotnego traktowania emulsyą przez jednorazowe napojenie w gorącej 110° C oliwie, i utrwalenie tejże przez wielokrotne napawanie w roztworze sody i suszenie; ze względu na trudność równomiernego napojęnia przędzy w gorącej oliwie stosują tą metodę tylko do tkanin. Zarówno stary sposób jak i Steinera dają czerwony nadzwyczaj trwały i piękny, ale wzgląd na łatwą samozapalność podczas suszenia nasyconej oliwą bawełny, jak i koszta fabrykacyi zniewoliły większość producentów czerwonego tureckiego do zastąpienia emulsyi i oliwy — olejem tureckim. Skraca to wielce całą pracę zaprawiania, gdyż wygotowana w ługu, wyprana i wysuszona przędza przez jednorazowe zanurzenie w 5—10% roztworze oleju tureckiego i wysuszenie przy 60° C zatrzymuje dostateczną ilość tłuszczów. Po olejeniu następuje zaprawienie w 5° Bé roztworze octanu glinu lub zasadowego ługu, suszenie i dokładniejsze utrwalenie glinki działaniem roztworów szkła wodnego, fosforanu sodu, lub kredy. Po ufarbowaniu ożywia się przędzę przez napojenie w roztworze oleju tureckiego i następnie jednogodzinne działanie pary pod ciśnieniem 1 atm. w specyalnym kotle (parowniku). Jak widziny na ryc. 168, jest to kocioł, w który wjeżdża wózek z rolkami z wiszącą na nich przędzą lub tkaniną. Po usunięciu wózka kocioł zamyka się hermetycznie, wpuszcza doń parę, a rolki od zewnątrz lekko obraca, żeby przędza równomiernie podlegała działaniu pary. Dla otrzymania różowego alizarynowego postępuje się podobnie, jak przy czerwonym; z tą różnicą, ze słabiej się zaprawia olejem i glinką, do farbowania mniej się bierze alizaryny, przytem tylko czystej niebieskawej $C_7H_4(CO)_2C_6H_2(OH_2)$, gdy poprzednio stosowane były i żółtawe jej odcienia (tetrapurpuryna, kwas purpuryna, etc.) Zastąpiwszy glinkę w poprzednich metodach solami żelaza otrzymany przy farbowaniu (zależnie od ilości użytej alizaryny) lila — ciemno fiołkowy odcień. Podobny skutek daleko łatwiej dostaje się zaprawiając tkaninę przez napojenie w 8° drzewnym octanie żelaza, następnie susząc, parując w parowni Mathera i Platta, wieszając na 2 dni w t. zw. wieszalni (sali ogrzanej na 36° i 32° psychrometru), przepuszczając przez roztwory szkła wodnego, arseninu sodu lub kału krowiego, dokładnie piorąc i farbując w alizarynie. Przez parowanie, a także pobyt w wieszalni drzewny octan żelaza utlenia się i przechodzi w zasadowy związek tlenku,

który przez następne traktowanie szkłem wodnem etc. dokładniej strąca sią na tkaninie, pozbywając się jednocześnie powierzchownie utrwalonej zaprawy. Bardzo trwałe i żywe odcienie otrzymuje się przez farbowanie alizaryną bawełny zaprawionej solami chromu. W tym celu postępuje się odmiennie, gdyż, jak już wspominaliśmy przy zaprawach, octan chromu trudno się strąca na włóknie. Znane są głównie trzy zaprawy chromowe: alkaliczna Koechlina, otrzymywana przez zmieszanie octanu chromu 20° Bé w obecności gliceryny z 36° ługiem sodowym, octan chromu, kwaśny siarczyn chromu. Pierwsza i druga pozostawiają wodzian chromu na tkaninie przez kilkogodzinne leżenie po wyciśnięciu nadmiaru zaprawy; trzecia przez parowanie w parowni Mathera i Platta (SO_2 ulatnia się); następne traktowanie alkalicznymi roztworami sody, szkła wodnego, kredy, etc. dopełnia proces utrwalania zaprawy. Mieszając kilka zapraw, np. glinkę z żelazem, glinkę z chromem, lub przepuszczając przez sumak, taninę następnie zaprawiając żelazem i glinką i farbując alizaryną, otrzymuje się najrozmaitsze odcienie od bordeaux do prawie czarnego.

Ryc. 168.



Parownik.

Błękit alizarynowy, zielona alizarynowa, brunat antracenowy, ceruleina, galocyanina farbują bawełnę zaprawioną chromem. Sama manipulacya jest znacznie prostsza, zaprawioną bawełnę chromem, jak wyżej wspominaliśmy farbuje się bowiem wprost danym barwnikiem z dodatkiem pewnej ilości octu, a następnie się mydli. Dla przyciemnienia wyfarbowań stosują też zaprawę mieszaną, naprzód taninową, następnie chromową a po farbowaniu parują 2 godz. w parowni pod ciśnieniem 1 atm. Z naturalnych barwników stosowanych na bawełnę dość ważne są kampesz, kwercytron i szakłak. Z tych pierwszy daje na zaprawie żelaznej, chromowej, lub miedziowej kolor czarnoniebieski. Ze względu na taniość dotąd jeszcze nie zupełnie został on zastąpiony przez sztuczne barwniki bezpośrednie. Farbuje się albo jak wyżej wspominaliśmy przy alizarynie, na zaprawie żelazowej z poprzedniem zaprawieniem w garbniku dla przyciemnienia, lub też gotuje się bawełnę w przeciągu godziny w roztworze kampeszu, wyciska, pozostawia tak do drugiego dnia, potem $^1/_2$ godziny zaprawia na zimno dwuchromianem potasu z dodatkiem siarczanu miedzi, płucze, farbuje w kampeszu, ogrzewając stopniowo do wrzenia, płucze i mydli. W far-

biarstwie wełnianem kampesz ma daleko większe znaczenie; bardzo rozpowszechnionym jest otrzymywany zeń kolor czarny, farbuje się nim też na zaprawie żelazowej lub chromowej. Pierwsza daje czarny bardzo trwały na światło, ale czuły na kwasy, druga trwały na kwasy (przeto i na pot). Z wielu znanych metod więcej używane są: 1) zaprawia się godzinę przy wrzeniu (na wagę wełny) 15% siarczanu żelaza, 2 — 4% siarczanu miedzi, 1% ałunu i 5% kamienia winnego, wyżyma, pozostawia tak przez noc, dzięki czemu siarczan żelaza utlenia się, 1 godz. farbuje się na gorąco w kampeszu (40—80%) z dodatkiem żółtego drzewa (5% dla przyciemnienia), a przy końcu czynności małej ilości siarczanu miedzi i parze; 2) zaprawia na gorąco godzinę 3% dwuchromianu potasu z dodatkiem kamienia winnego, kwasu siarkowego lub kwasów organicznych, dokładnie płucze, farbuje kampeszem jak wyżej w celu otrzymania trwalszego wyfarbowania jeszcze lekko na ciepło chromuje (1% $K_2Cr_2O_7$). Prawie wszystkie inne barwniki naturalne, jak koszenila, lacdey, etc. zostały obecnie zastąpione przez sztuczne, dające żywsze i trwalsze kolory. Farbują się one zależnie od barwnika i żądanego odcienia na wełnie zaprawionej glinką lub chromem, rzadziej żelazem lub cyną. Zaprawianie glinką odbywa się przez zanurzenie wełny w 10% roztworze ałunu, z dodatkiem 3% kamienia winnego i 2% kwasu szczawiowego, stopniowe grzanie do wrzenia i podtrzymanie tej temperatury w przeciągu 1 — $1^1/_2$ godziny przy wrzeniu w kąpieli, zawierającej odpowiednią ilość barwnika z dodatkiem $2^1/_2$% octanu wapna i 2% taniny, płucze, wyżyma i suszy. W ten sposób farbuje się alizaryną, antragalolem, pomarańczową alizarynową, etc. Do zaprawiania chromem używa się roztworu 3% dwuchromianu potasu + $2^1/_2$% kamienia winnego, 3% $K_2Cr_2O_7$ + 1% H_2SO_4 albo 2% $K_2Cr_2O_7$, 3% kwasu mlecnego i 1% H_2SO_4. Dodatek 5% kwasu octowego przy twardej wodzie służy do usunięcia szkodliwego wpływu soli wapiennych i magnezowych. Do tak przyrządzonego roztworu wkłada się wełnę przy 70° C, stopniowo ogrzewa do wrzenia i w tej temperaturze operuje się 1 — $1^1/_2$ godz. Po wypłukaniu, farbuje się z początku na zimno, potem stopniowo ogrzewając do wrzenia $1^1/_2$—2 godzin, dodając także do barwnika 2 — 10% (zależnie od twardości sody) kwasu octowego. Te dwie operacye zaprawiania i farbowania można wykonywać w kąpieli. W tym celu studzi się kąpiel po zaprawieniu do 50°, dodaje trochę amoniaku aby zobojętnić kwasy mineralne, następnie odpowiednią ilość barwnika i farbuje, w temperaturze wrzenia, dopóki się nie wyciągnie barwnika; w końcu farbowania dodaje się nieco octu. W ten sposób farbuje się alizaryną, błękitem, brunatem alizarynowym, ceruleiną, etc. Do farbowania jedwabiu barwniki zaprawowe bywają rzadko stosowane, bo chociaż otrzymane kolory odznaczają się trwałością, są jednak mniej żywe niż otrzymane przez farbowanie barwnikami kwaśnymi lub bezpośrednimi i zaprawy metalowe zmniejszają połysk jedwabiu. Zaprawianie glinką odbywa się za pomocą zasadowego siarczanu glinu (otrzymanego z ałunu np. 6% + 0,6% sody krystalicznej), w którym się pozostawia przez 12—24 godzin, nadmiar wyżyma i strąca glinkę na włóknie przez 15 minutowe traktowanie roztworem szkła wodnego $^1/_2$° Bé. Chcąc zaprawić jedwab chromem wkłada się motki do roztworu zasadowego chlorku chromu 20° Bé na przeciąg 6 godzin nadmiar wyżyma i obciąga 15 minut w roztworze szkła wodnego 1° Bé. Po dokładnem wypłukaniu w pierwszym i drugim wypadku przystępuje się dopiero do farbowania, biorąc do kąpieli 20% mydła z klejem jedwabnym z małym dodatkiem octu lub kwasu siarkowego i odpowiednią ilość barwnika. Farbowanie za-

czyna się z początku na zimno (15 minut), następnie przez $^3/_4$ godzin, ogrzewa się kąpiel do wrzenia i utrzymuje przy tej temperaturze godzinę. Po ufarbowaniu płucze się jedwab w wodzie, mydli przez 15 minut na gorąco i dla ożywienia lekko kwasi w kwasie octowym (2%).

Szerokie zastosowanie w farbiarstwie jedwabiu znajduje kampesz, który daje ładny czarny odcień i pozwala podczas zaprawiania obciążyć jedwab w celu przywrócenia mu straconej wagi. Zależnie od żądanego obciążenia (od 16—350% po nad wagę) i gatunku jedwabiu istnieją rozmaite metody farbowania, z których opiszemy dla krótkości tylko lyońską. Podług niej zaprawia się wyprany jedwab trzykrotnie w 30° Bé siarczanie żelazowym o składzie mniej więcej $Fe_4(SO_4)_5(OH)_2$) przez $^1/_2$ godzinne obciąganie, płukanie w wodzie, godzinne mydlenie z dodatkiem sody krystalicznej i mydła z klejem jedwabnym, płukanie w słabym rotworze sody a następnie w wodzie. Po zaprawieniu żelazem wytwarza się na włóknie błękit pruski, przez zanurzenie przy 30° C w 10—12% $K_4Fe(CN)_6$ z dodatkiem 5—6% HCl. Po 10 krotnem przeciągnięciu ogrzewa się do 45°, znów obciąga, dodaje 5—6% HCl, ogrzewa do 55° C, jeszcze kilkakrotnie przeciąga jedwab cała manipulacya trwa 30 min., wyżyma i dobrze płucze. Następnie traktuje się jedwab w ciągu godziny przy 40° w 3—5° Bé roztworze katechu, płucze, wyciska, farbuje $^1/_2$ godziny przy 50° C i $^1/_2$ godz. przy 70° C biorąc do kąpieli 50% kampeszu, 50% żółtego drzewa, 5 — 6% $FeSO_4$ i 2—3% octanu miedzi. Po wyfarbowaniu wiesza się jedwab i przez godzinę dobrze płucze. Tak wyfarbowany podlega jeszcze raz farbowaniu w 50% kampeszu z dodatkiem 100% mydła, rozpoczynając od 50° C i bardzo wolno (6—8 godz.) podwyższając temperaturę kąpieli do 8°. Po ufarbowaniu płucze się w miękkiej, potem w zwykłej wodzie i ożywia 4—6% oliwy. Inne metody farbowania różnią się głównie uzyskaniem możliwie dużego obciążenia, dzięki wielokrotnemu przepuszczaniu przez odpowiednie roztwory w celu strącenia na włóknie soli żelaza, cyny, ołowiu, kotechu i mydła. Obciążanie jest nietylko nieracyonalne, ponieważ osłabia jedwab i wywołuje niejednokrotnie samozapalenie towaru ale zarazem nieuczciwe, gdyż wprowadza w błąd kupujących.

Do działu barwników wywoływanych na włóknie należą: indygo, czerń anilinowa i niektóre azowe. Są one trwałe i żywe, dzieki czemu znajdują szerokie zastosowanie.

Indygo. Farbowanie tym barwnikiem polega na przeistoczeniu go przez redukcyę w biel indygową, rozpuszczalną w alkaliach, zanurzeniu włókna w tych roztworach, wyżęciu i utlenieniu na powietrzu. Roztwór bieli indygowej używany do farbowania zwie się kadzią indygową (z niemiecka nazywany kipą); zależnie od sposobu redukowania indyga znane są kadzie indygowe: koperwasowa, cynkowa, podsiarczynowa lub fermentacyjna. Przy koperwasowej używa się siarczanu żelaza i wodzianu wapnia, które działają podług następujących równań: $FeSO_4 + Ca(OH)_2 = Fe(OH)_2 + CaSO_4$; $2\,Fe(OH)_2 + 2\,H_2O + C_{16}H_{10}N_2O_2 = 2\,Fe_2(OH)_3 + C_{16}H_{12}N_2O_2$. Przy cynkowej $Zn + Ca(OH)_2 = ZnO_2Ca + H_2$; $C_{16}H_{10}N_2O_2 + H_2 = C_{16}H_{12}N_2O_2$. Podsiarczynowa polega na bardzo znacznej własności redukcyjnej tego związku, który bardzo łatwo przeprowadza błękit w biel indygową. Kadź fermentacyjna polega na czynności życiowej bakteryi, które rozkładają cukier gronowy, krochmal i gluten wydzielając CO_2, kwasy organiczne (octowy, mleczny, masłowy) i wodór, który redukuje indygo. Pierwsze dwie używane przy farbowaniu włókien roślinnych, są mętne, dają osad, wskutek wydzielania się $Fe(OH)_3$, $CaSO_4$, ZnO_2Ca. Kadź podsiarczynowa

jest klarowną, stosuje się do wełny i bawełny. Kadź fermentacyjna przeważnie tylko do wełny. Indygo zarówno roślinne jak sztuczne dla łatwiejszego przeprowadzenia w biel indygową miele się z wodą i małą ilością ługu w specyalnych młynkach żelaznych i w postaci ciasta miesza z określoną ilością ciał redukcyjnych.

K a d ź k o p e r w a s o w a. Na 1000 l. roztworu podług przepisu Badeńskiej fabryki, bierze się 18 kg. palonego wapna, gasi je wodą dla otrzymania mleka wapiennego, dodaje doń przy 60° 3 kg 98% indyga zmielonego z wodą w postaci ciasta, 15 kg siarczanu żelaza rozpuszczonego w 50 l wody przy 50° C i dopełnia wodą do 300 l. Tak przyrządzony roztwór mięsza się od czasu do czasu, pozostawia w beczce przez 4—6 godzin, póki płyn nie zżółknie i nie pokryje się cienką niebieską warstwą indyga utlenionego. Wtedy otrzymaną biel indygową wlewa się do kadzi farbiarskiej, miesza ostrożnie, i po odstaniu farbuje. Kadź cynkowa zawiera mniej osadu i jest wydajniejszą, to też jest częściej używaną. Na 1000 l roztworu bierze się 2 kg syntetycznego lub odpowiednią ilość naturalnego dobrze zmielonego indyga miesza z 2 kg pyłku cynkowego i świeżo zlasowanem wapnem, odpowiadającem 5 — 6 kg CaO, nastawia ciepłą wodą na 100 litrów i pozostawia przez 4—5 godzin, mięszając od czasu do czasu, do zupełnego zredukowania indyga i otrzymania żółtej cieczy. Otrzymany roztwór wlewa się do kadzi z wodą i służy do farbowania. W ostatnich kilku latach bardzo częste zastosowanie znajduje kadź podsiarczynowa dzięki nieobecności w niej uciążliwego osadu i lepszemu wyzyskaniu zużytego indyga. Podsiarczyn sodu otrzymuje się podług przepisu Badeńskiej fabryki, przez stopniowe dodawanie do 100 l 38—40° kwaśnego siarczynu sodu, 13 kg pyłku cynkowego zarobionego 7 l wody. Mieszanina ogrzewa się wskutek zachodzącej reakcyi i dla uniknięcia rozkładu dodaje się 60 l mleka wapiennego 20%, mięsza 15 minut i pozwala się płynowi odstać przez 2 godziny. Otrzymany roztwór podsiarczynu oddziela się od strąconego cynku i nadmiaru wapna zapomocą prasy filtrowej i wlewa do balonów przyczem dodaje się nieco ługu sodowego dla lepszego przechowania. Na 5000 l kadzi przyrządza się roztwór z 15 kg 98% indyga mielonego z wodą, 40 l wody wrącej, 90 l ługu sodowego 25° Bé i 45° C dodaje 200—220 w powyższy sposób przyrządzonego 17° Bé podsiarczynu. Po pewnym czasie, gdy z zanurzonego w roztworze szkiełka ściekać będzie żółty płyn, zieleniejący po 25 — 30 sekundach, wlewa się otrzymaną biel indygową do kadzi farbiarskiej, zawierającej 4000 l wody o temperaturze 20° i 8 — 10 l podsiarczynu, który służy do pochłonięcia powietrza z wody.

K a d z i e f e r m e n t a c y j n e stosowane do wełny dzielą się na dwie zasadnicze: urzetową i sodową. Pierwszą otrzymuje się przez zmieszanie z wodą przy 70° (na 6000 — 8000 l cieczy) 50 kg urzetu, 20 kg otrąb i 8 kg sody, 20 marzanny (krapu), 3 wapna, 12 indyga; do drugiej bierze się 8 kg syropu, 20 otrębi, 14 sody, 3 wapna, 6 marzanny, 12 indyga. Po 30 — 36 godzinach kadź fermentuje, żółknie i po dodaniu wapna służy do farbowania. Sama czynność farbowania przędzy bawełnianej odbywa się ręcznie przez kilkakrotne zanurzenie w kadzi i następne utlenianie na powietrzu. Tkaniny farbują przez zanurzanie towaru napiętego na ramach, lub metodę ciągłą, przepuszczając tkaninę po rolkach przez kadź, wyciskając nadmiar między walcami i utleniając na powietrzu podczas biegu po rolkach. Zależnie od żądanego odcienia przepuszcza się towar 1—4 razy, ponieważ włókno przy jednorazowem zanurzeniu zabiera tylko pe-

wien procent bieli indygowej. Mieszadła umieszczone na dole w kadzi służą do poruszania szlamu cynkowego lub żelaznego. Wełnę farbuje się ręcznie w miedzianych ogrzewanych parą kadziach, przez zanurzanie jej w odtlenionem indygu i poruszanie w płynie dla równomiernego pochłania barwnika. Po wyjęciu i wyżęciu, pozostawia się pewien czas na powietrzu dla utlenienia i powtarza farbowanie, aż do otrzymania żądanego odcienia. Ufarbowaną wełnę płucze się naprzód w zimnej wodzie, lekko zakwaszonej octem lub kwasem solnym, a następnie w czystej stawia maszynę do farbowania wełnianych tkanin w kadzi podsiarczynowej, wyżymaczkę stosowaną do oddalenia nadmiaru płynu. Czarny anilinowy stosowany głównie na bawełnę, otrzymuje się wprost na włóknie przez utlenienie aniliny w obecności kwasów nieorganicznych. Zależnie od stopnia utlenienia odróżnia się: 1) czarno-niebieski nazywany „emeraldyną", dający z kwasami żywe zielone zabarwienie; 2) czarny z fiołkowym odcieniem, zieleniejący od kwasów nazywany „nigraniliną" i 3) czarny nie zieleniący od kwasów i SO_2. Proces powstawania czerni anilinowej nie jest dotąd teoretycznie wyświetlony. Wiadomem jest tylko, że nigranilina stanowiąca główną zawartość zwykłej czerni ma wzór $(C_6H_5N)x$, że powstaje ona z aniliny przez utlenienie 2 H i przez następne lekkie utlenienie przechodzi w niezieleniejącą czerń anilinową. Jako środki utleniające stosują się: kwas chromowy, sole żelazowe, dwutlenek manganu, chlorowy w obecności kwasów nieorganicznych, a przy ostatnich małych ilości soli wanadu, miedzi, żelaza, ceru lub manganu, oraz żelazocyanku potasu, które działają katalitycznie, przyspieszając rozkład użytych utleniaczy. Pochodne aniliny jak toluidyna, ksylidyna dają bardziej brunatne zabarwienie; dla otrzymania czystego czarnego z niebieskawym odcieniem stosuje się czystą anilinę. Z wielu metod stosowanych w przemyśle opiszemy charakterystyczne cztery: chromową, chloranową, żelazocyankową i chloranowo-miedzianą. Czarny chromowy otrzymuje się np. w sposób następujący: do kąpieli farbierskiej bierze się 5% aniliny, 12% kwasu solnego i 6% dwuchromianu potasu, albo 3.6% aniliny, 3.6% kwasu solnego, 2% kwasu siarczanego 66°, 7.8% $Na_2Cr_2O_7$ i 0.5% $CuSO_4$; w mieszaninie tej farbuje się przędzę bawełnianą, godzinę na zimno, następnie godzinę podwyższając stopniowo temperaturę i $1/2$ godziny przy temperaturze wrzenia. Po ufarbowaniu płucze się na gorąco i mydli. Czarny żelazocyankowy (Prud'hommea) otrzymuje się przez napojenie towaru, przepuszczając go przez roztwór zawierający w litrze 84 gr. soli anilinowej $(C_6H_5NH_2HCl)$, 5 gr. aniliny, 54 gr. żelazocyanku potasu, rozpuszczalnego oddzielnie w wodzie i zmieszanych na zimno.

Pobyt towaru w parowni trwa 1 — 2 minut. Para i temperatura 98 — 100° przyczyniają się do szybkiego rozkładu zawartych w towarze soli. Podług Kertesza kwas solny soli anilinowej wydziela z żelazocyanku potasu wolny kwas, który wstępuje na jego miejsce, tworząc prawdopodobnie sól z aniliną o wzorze $(C_6H_5NH_2)_4 . H_4Fe(CN)_6$ związek łatwo utleniający się pod działaniem chloranu sodu. Prawdopodobnie jednocześnie tworzy się pewna ilość błękitu pruskiego. Tkanina po przepuszczeniu przy 50° przez roztwór (5 gr. w litrze) dwuchromianu sodu z małym dodatkiem sody, wypraniu i wysuszeniu ma kolor czarny z niebieskawym odcieniem. Zabarwienie to jest mniej trwałe niż otrzymywane niżej opisanym sposobem chloranowo-miedzianym, ale nie osłabia towaru i ma w drukarstwie duże zastosowanie przy fabrykacyi czarnych tkanin z kolorowym deseniem.

Czarny chloranowy z miedzią także stosowany przeważnie do tkanin, otrzymuje się np. przez napojenie towaru roztworem 126 cz. soli anilinowej, 40 cz. chloranu sodu, 150 octanu glinu 14° Bé, 5.7 cz. salmiaku i 3 cz. siarczanu miedzi, nastawionych wodą na 8° Bé, a po wyżęciu suszenie i utlenienie przy 44—50° w parowni Preibischa, podobne do parowni Mathera i Platta. Parownia Preibischa przedstawia długą żelazną skrzynię z rolkami i dwoma wentylatorami. Towar przechodząc po rolkach w pierwszej części wysycha, w następnej utlenia się, a szkodliwe dla tkaniny gazy, zawierające tlenki chloru wyciągają wietrzniki (wentylatory). Czas pobytu w aparacie zależny jest od grubości towaru i wynosi mniej więcej godzinę. Po utlenieniu dla otrzymania niezieleniejącego czarnego chromuje się następnie $^1/_2$ godziny przy 60° 2.5% $K_2Cr_2O_7$ z dodatkiem 0.5% soli anilinowej i 0.2 H_2SO_4, płucze i dobrze mydli. W ten sposób otrzymana czerń jest bardzo trwała, ładna i nie czyni bawełny szorstką jak chromowy, natomiast osłabia ją cokolwiek.

Katechu (Terra japonica) po polsku nazywana także kaszu i gambir używają się do farbowania bawełny na trwałe brunatne i oliwkowe odcienie. Do farbowania przyrządza 1 — 2% roztwór katechu lub gambiru, w którym bawełnę gotuje się $^1/_2$ — 1 godz. Po wyżęciu pozostawia się przez kilka godzin w spokoju, a następnie $^1/_2$ godz. chromuje przy 60—90° w 0.2—1% roztworze $Na_2Cr_2O_7$, płucze i suszy. Przez leżenie na powietrzu i następne chromowanie utlenia się na włóknie katechina i kwas katechugarbnikowy z utworzeniem nierozpuszczalnego kwasu japońskiego. Dodatek soli miedzi do roztworu katechu, powiększa trwałość i intensywność wyfarbowania; sole żelaza dają oliwkowe odcienie, a barwniki zasadowe utrwalają się na bawełnie ufarbowanej w katechu podobnie jak na zaprawie taninowej. Pomimo tylu dodatnich własności zastosowanie katechu w farbiarstwie coraz bardziej się ogranicza, głównie wskutek tego iż czyni ono bawełnę szorstką; zastępują go przeto często sztucznymi brunatnymi barwnikami.

Czerwony paranitranilinowy, α-naftylaminowy, bordeaux, brunat benzydynowy, etc. otrzymuje się na tkaninach bawełnianych przez napojenie w alkalicznym roztworze β-naftolu, przepuszczając po rozpuszczeniu przez odpowiedni roztwór dwuazowy. Roztwór naftolu: 25 gr. β-naftolu, 50 gr. ługu sodowego 22°, 25 gr. oleju tureckiego rozpuszcza się na gorąco w wodzie i dopełnia wodą do litra. (Dodatek oleju tureckiego stosuje się głównie przy czerwieni paranitranilinowej). Przez powyżej przyrządzony roztwór przepuszcza się towar na napawaczu i suszy w temperaturze 60° C. Równomierne i dokładne wysuszenie jest bardzo ważne, niedosuszenie towaru powoduje bowiem w następstwie słabsze utrwalenie barwnika, a przesuszenie pociąga za sobą stratę β-naftolu, który w wyższej temperaturze sublimuje. Roztwór dwuazowy otrzymuje się z 22 gr. paranitraniliny przez rozpuszczenie jej na gorąco w 35.2 cm HCl 22° Bé i 20 gr. wody, a po ostudzeniu i dodaniu 200 gr. lodu przez powolne dodawanie przy ustawicznem mięszaniu 42 cz. roztworu nitritu (290 gr. w litrze). Tak przygotowany płyn dwuazowy dopełnia się wodą do 1 l. lub więcej, zależnie od wymaganej siły odcienia przed farbowaniem 30—40 gr. octanu sodu w celu zobojętnienia wolnego kwasu solnego. Wywołanie czerwieni na tkaninie podług wzoru $C_{10}H_7ONa + C_6H_4NO_2N = NCl = C_6H_4NO_2N = NC_{10}H_6(OH) + NaCl$ odbywa się przez przepuszczenie tkaniny przez korytko napełnione roztworem dwuazowym, dokładne wyżęcie między walcami, następne prowadzenie po rolkach w powietrzu w przeciągu $^1/_2$ minuty dla

dania czasu połączenia się paranitraniliny dwuazotowanej z naftolem i następne pranie w wodzie i mydle. Podobnie postępuje się przy innych barwnikach azotowych, jak m-nitralininie, α-naftylaminie, benzydynie i innych, biorąc naturalnie odpowiednie roztwory dwuazowe. Główne zastosowanie znajdują te barwniki do tkanin bawełnianych, mniejsze do przędzy i luźnej bawełny ze względu na trudność równomiernego napojenia naftolem i wysuszenia bez utlenienia tegoż; wełna zaś i jedwab łączą się same przez się z dwuazotowanymi barwnikami, odgrywając rolę naftolu i nie dają czystych odcieni.

Do rzędu barwników wywołanych na włóknie należą jeszcze żółć i oranż chromowe, chamois żelazne, bistr manganowy i błękit pruski. Pierwszy powstaje przez chromowanie bawełny nasyconej octanem ołowiu, drugi przez chromowanie takiejże bawełny, przepuszczonej poprzednio przez wodę wapienną. Chamois żelazne są to zasadowe sole tlenku żelazowego strącone na włóknie, tlenki manganu powstałe na włóknie dają bistr manganowy. Barwniki powyższe obecnie rzadko są stosowane ze względów ekonomicznych; zastępują je barwniki sztuczne prostsze w zastosowaniu, choć może mniej trwałe.

Drukarstwo.

Pod tem mianem rozumiemy dział techniki, zajmujący się otrzymaniem na tkaninie deseni kolorowych przez nałożenie za pomocą form lub walców z wyżłobionym wklęsłym lub wypukłym wzorem. Najprostszą metodą znaną już oddawna jest drukarstwo ręczne za pomocą wyżłobionych drewnianych form, z wystającym deseniem. Farbę wlewa się do czworokątnego płaskiego pudełka, przykrywa cienką tkaniną i dotyka doń drewnianą formą. Wypukłości t. j. sam deseń pokrywają się przytem farbą i przyłożone w odpowiedniem miejscu do bielonego towaru, rozciągniętego na stole, pozostawiają kolorową odbitkę deseniu na tkaninie. Dla otrzymania kilku kolorów używa się kilka form z odpowiednio wyrytemi częściami danego deseniu, każdy z nich nabiera odpowiednią farbę i przykładając jedną po drugiej odbija na tkaninie. Tym sposobem drukowania otrzymywać można kolorowe desenie na tkaninach różnej szerokości, ale odbywa się to bardzo powoli, wymaga dużej ręcznej wprawy i jest kosztowne. Daleko szybciej, taniej i dokładniej drukuje się mechanicznie za pomocą maszyn, które zależnie od towaru i żądanego efektu dzielą się na perotyny, walcowe maszyny do drukowania przędzy, wełny czesankowej, dywanów, etc. Najważniejszą z nich i najwięcej używaną jest maszyna walcowa, pozwalająca na drukowanie bez przerwy dużej ilości tkanin z wielką dokładnością; opiszemy ją szczegółowo. Sposób drukowania zasadza się na wyryciu na gładkim walcu wgłębionego desenia, napełnienia otrzymanych wgłębień rysunku farbą i odbiciu tej ostatniej na tkaninie. Walce drukarskie są miedziane (rzadziej mosiężne) rury, grubości 30 — 40 mm i różnego przekroju, zależnie od wielkości desenia, który w drobnych rzucikach może się powtarzać np. co centymetr, a przy drukowaniu chustek co 60—80 ctm. Na tej miedzianej rurze czyli walcu wyciska się deseń za pomocą molet lub wytrawia go kwasem azotowym.

Farba drukarska składa się przeważnie z barwnika, zaprawy i ciała kleistego, nadającego jej odpowiednią konsystencyę i zapobiegającego rozlewaniu się konturów lub przebijaniu na lewą stronę tkaniny. Drobniutkie figurki i tła muszą być równomiernie wydrukowane. W tym celu używa się w drukarstwie różnych gatunków gum i krochmalów, a mianowice gumy: arabską, amrad, indyjską, przeprowadzoną w stan rozpuszczalny przez gotowanie z kwasami lub pod ciśnieniem etc.; mąkę pszenną, krochmale: pszenny, kartoflany, kukurydzowy lub ich rozpuszczalne w wodzie odmiany, otrzymane przez ogrzewanie z kwasami lub powyżej 120°, jak dekstryna, guma brytańska (British gum), krochmal palony, lejogomma. Używane są także: sago (tapioka), tragant (adragant), otrzymywany z roślin ro-

dziny papilianoceae i wiele innych. Wybór ich jest zależny od ciał wchodzących w skład farby i desenia, gdyż np. alkalia żrące ścinają krochmal i mąkę; wolne kwasy przemieniają je w cukier. Guma arabska daje żywe, ale jaśniejsze odcienie i jest drogą. Przy ciężkich tłach musi być użyty klajster, dający się łatwo wyprać w przeciwnym razie otrzymuje się bowiem sztywny towar, etc.

Dla uproszczenia pracy w przyrządzaniu farb używa się t. zw. zagęszczeń. Są to gęste klajstry z wyżej wymienionych ciał, które się miesza w odpowiednim stosunku z barwnikami i zaprawami. Załączamy tu kilka przykładów takich zagęszczeń:

Śluz tragantowy 6%: 60 gr. tragantu oblewa się małą ilością wody, pozostawia przez noc aby napęczniały, następnie gotuje się 4 godziny z litrem wody i studzi.

Guma $^1/_1$: 500 gr. gumy arabskiej zalewa się 500 gr. wody, pozostawia pewien czas dla rozmięknięcia i gotuje do rozpuszczenia.

Zagęszczenie R: 120 gr. krochmalu pszennego, 90 octu 6° Bé, 40 oliwy, 150 tragantu 6%, 600 wody. Po zmieszaniu gotować i studzić.

Zagęszczenie kwaśne: 20 gr. krochmalu pszennego, 300 octu 6°, 500 wody — gotować,

Gogotowanie zagęszczeń i farb odbywa się w kotłach miedzianych o podwójnych dnach, ogrzewanych parą; przy większych stosowane są mieszadła mechaniczne. Każdą farbę przed użyciem przecedza się przez sito — jedwabne, włosiane, mosiężne, lub worki płócienne, a to dla usunięcia części stałych, mogących szkodzić przy drukowaniu i niszczyć rysunek walców.

Jak już wspominaliśmy farba drukarska składa się z barwnika, zaprawy i zagęszczenia. Barwnik musi być rozpuszczalny, by módz wniknąć w pory tkaniny. Większość stosowanych z barwników rozpuszcza się w wodzie, occie, glicerynie, acetynie (ester octowy gliceryny); niektóre z nich, jak np. alizaryna są w farbie tylko zawieszone, ale przy parowaniu dzięki wysokiej temperaturze i parze stopniowo się rozpuszczają na samej tkanine łączą z zaprawą. Barwniki zupełnie nierozpuszczalne jak np. mineralne: cynober, chromian ołowiu, etc. utrwala się na włóknie za pomocą białka, które jednocześnie służy jako zagęszczenie i przez parowanie lub kwaszenie ścina się na tkaninie utrwalając barwnik mechanicznie.

Farba przed drukiem nie powinna zawierać barwnika połączonego już z zaprawą powinno to nastąpić dopiero na włóknie, gdyż w przeciwnym razie farba utrwala się powierzchownie i spiera się. Dla zapobieżenia łączeniu się barwnika z zaprawą dodaje się do gotowej już farby ciała powstrzymujące tworzenie się lak lub rozpuszczające je. Tak np. przy barwnikach zasadowych dodaje się octu lub kwasów: winnego, octowego, które zapobiegają całkowitemu strąceniu barwnika taniną. Prócz farb drukowanych na białym towarze używane są białe lub kolorowe drukowane na tkaninach farbowanych. Zwą się one ochronami (reserve, reservage) lub wywabami (enlevage) zależnie od tego, czy są stosowane przed lub po farbowaniu towaru. O tych wszystkich rodzajach druku pomówimy w krótkości trzymając się poprzedniego podziału barwników na grupy.

Barwniki zasadowe na bawełnie drukuje się podług nastepującego schematu: 10 gr. barwnika np. błękitu metylenowego rozpuszcza się na gorąco w 100 gr. octu i 130 gr. wody, po oziębieniu mięsza z 670 gr. zagęszczenia, zawierającego krochmal pszenny i śluz tragantowy — i dodaje

powoli (ciągle mieszając) 30 gr. taniny rozpuszczonej w 30 gr. octu 5° Bé przy większych ilościach barwnika powiększa się też ilość taniny. Barwniki trudno rozpuszczalne, jak np. indulinę rozpuszcza się w 50 gr. acetyny z dodatkiem większej ilości octu i miesza się z zageszczeniem octowem. Po wydrukowaniu i wysuszeniu poddaje się tkaninę parowaniu bez ciśnienia przez przeciąg $^3/_4$—1 godz. w rozmaitych kotłach (jak wpomniany przy czerwieni tureckiej) lub w parowni ciągłej.

Parowanie poprzedza często krótkie parowanie w kotle Mathera i Platta, głownie w celu usunięcia nadmiaru octu. Po parowaniu farb zasadowych tkanina przechodzi przez roztwor emetyku (15—20 gr. w litrze) lub zastępujących go soli antymonowych, zobojętnionych częściowo sodą lub kredą, a następnie dobrze się pierze i mydli.

Chcąc otrzymać biały rzucik na tkaninie farbowanej barwnikami zasadowymi drukuje się na towarze preparowanym taniną farbę zawierającą np. 700 gr. ługu 40° zagęszczonego 200 gr. gumy brytańskiej, 100 wody i paruje 1 minutę w parowni Mathera i Platta. Tanina w miejscach wydrukowanych ługiem przez parowanie przechodzi w kwas galasowy, który przez kwaszenie $1^1/_2$° Bé H_2SO_4 i pranie oddala się z tkaniny, pozostawiając miejsca nie mogące już utrwalić barwnika przy następnem farbowaniu. Dla otrzymania czystego białego desenia po farbowaniu należy dobrze prać w gorącej wodzie, mydlić i słabo chlorować.

Drukowane tkaniny jedwabne i wełniane są w porównaniu z bawełnianemi mało rozpowszechnione, głównie z powodu drożyzny samego surowego materyału, nie pozwalającego na fabrykacyę masową, a mogącego poniżać koszta skomplikowanych efektów tkackich. Do druku używa się jedwab bielony lub obciążony przepuszczeniem przez 5° Bé $SnCl_4$ i po 2 godzinnem leżeniu przez 5% fosforan sodu. Farba do drukowania jedwabiu składa się np. z 10 gr. zasadowego barwnika rozpuszczonego w 220 gr. wody, 650 gumy 50% i 50 octu. Używa się też tanina dla lepszego utrwalenia i wtedy po parowaniu należy towar przepuścić przez słaby roztwór emetyku ($2^1/_2$ gr. na litr) i prać w wodzie. Tkaniny wełniane przeznaczone do druku po dokładnem wymyciu poddaje się w wannie chlorowaniu podchloranem sodu w obecności kwasu siarkowego, następnie kwasi i pierze lub preparuje 3° Bé cynianem sodu i po godzinnem zawieszeniu kwasi i pierze. Dzięki jednemu lub obydwóm preparacyom otrzymuje się po drukowaniu na wełnie daleko trwalsze i żywsze kolory. Farba do druku składa się np. z 10 gr. zasadowego barwnika rozpuszczonego w 50 gr. wody, 300 gumy brytańskiej i 100 gr. 20% roztworu kwasu winnego. Bardzo ważnem jest parowanie tkanin wełnianych, które wymaga dostatecznej ilości wilgoci. W tym celu nawija się na rolkę wraz z towarem w wilgotne podkładki i paruje bez ciśnienia godzinę. Zbyt mała ilość wilgoci powoduje złe utrwalenie, nadmiar — rozlanie się konturów. Po parowaniu należy towar dokładnie płukać w wodzie.

Barwniki kwaśne drukuje się na preparowanej tkaninie wełnianej, rozpuszczając je w wodzie, zagęszczając gumą brytańską i dodając octu, ałunu, kwasu winnego lub szczawiowego, np. 20 gr. barwnika, 580 wody, 300 gumy brytańsliej, 100 octu. Tak samo postępuje się.i przy jedwabiu. Po wydrukowaniu należy parować i prać. Większość barwników kwaśnych daje się wywabiać t. j. otrzymywać na tle farbowanem, kolorowe desenie, przez stosowanie środków redukcyjnych jak sól cynowa (chlorek cynowy) lub podsiarczyny np.: B i a ł y 500 zagęszczenia octowego, 100 octu, 225 chlorku cynowego, 100 octanu sodu, 75 wody.

Kolorowe wywaby cynowe otrzymuje się przez dodanie do białej pewnej ilości trudno redukujących się barwników zasadowych np. tioflawiny T, rodaniny, zieleni malachitowej.

Biały podsiarczynowy: 250 gr. pyłku cynkowego, 20 gumy 50%, 400 gr. $NaHSO_3$ 36° (oziębiać), 70 aldehydu mrówkowego, 50 gliceryny.

Barwniki bezpośrednie nie znajdują dotąd w drukarstwie szerszego zastosowania, są mało żywe, nie trwałe i nie znamy dotychczas sposobu dokładnego ich utrwalania. Barwniki siarkowe prędzej przydawałyby się do druku bo są bardzo trwałe, ale ich zwykły rozpuszczalnik-siarczek sodu, niszczy walce miedziane, a zastępujące go ciała nie dały dotąd zupełnie zadowalających rezultatów. Barwniki zaprawowe zmieszane z zagęszczeniem i odpowiedniemi zaprawami mają szerokie zastosowanie przy druku tkanin bawełnianych. Podajemy tu kilka przepisów dla łatwiejszego oryentowania się w przyrządzaniu tych farb. Czerwony (na towarze olejowym): 120 cz. alizaryny 20%, 105 cz. wody, 550 cz. zagęszczalnika, 94 cz. azotanu glinu 12° Bé, 40 cz. octanu wapnia 18° Bé, 2.8 cz. $SnCl_4$ 50° Bé, 6.3 cz. kwasu winnego rozpuszczonego w 60 gr. wody. Niebieski: 50 cz. błękitu alizarynowego S, 290 cz. wody, 500 cz. zagęszczalnika, 60 cz. octanu chromu 20° Bé. Brunatny: 100 cz. pomarańczowej alizarynowej 20%, 260 cz. wody, 500 cz. zagęszczalnika, 30 cz. oliwy, 30 cz. gliceryny, 80 cz. octanu chromu 20° Bé. Czarny kampeszowy: 140 cz. krochmalu, 180 cz. wody, 144 cz. kampeszu 30° Bé, 72 cz. kwercytronu 10° Bé, 120 cz. tragantu 6%, 50 cz. octu 6° Bé, 20 cz. oliwy zagotować i zmieszać na zimno z 36 cz. $K_4Fe(CN)_6$, rozpuszczonego w 126 cz. wody i przed drukiem na 270 cz. otrzymanej farby dodać 55 cz. octanu chromu 20°, 6 cz. chloranu sodu i 25 cz. wody. Po wydrukowaniu paruje się $^3/_4$—$1^1/_2$ godz. bez ciśnienia, dobrze pierze w czystej wodzie lub z dodatkiem kredy i następnie mydli. Powyższe farby zwą się parowemi, ponieważ farba powstaje dzięki parowaniu i łączeniu się dopiero wtedy barwnika z zaprawami. Można jednak drukować same zaprawy zagęszczone, utrwalić je na tkaninie i następnie farbować. Stosuje się to szczególniej przy czerwieni alizarynowej, która otrzymana w ten sposób jest o wiele żywsza i tańsza od parowej. W tym celu praparuje się tkaninę 5—6% olejem tureckim i drukuje np. następującą farbą: 60 cz. krochmalu pszennego, 60 cz. mąki, 75 cz. wody, 30 cz. oliwy, 575 cz. octanu glinu 7° Bé, 60 cz. octanu wapnia 15° Bé z 0.04 cz. fuksyny zagotować i następnie dodać 7.6 cz. $SuCl_4$ 50° Bé i 190 cz. wody. Po wydrukowaniu przepuszcza się towar wolno przez parownię Mathera i Platta i następnie wiesza zię na przeciąg 36—48 godz. w wieszalni ogrzanej do 36° C i zawierającej tyle wilgoci, ażeby psychrometr pokazywał 32° C. Dopełnienie utrwalenia i usunięcie powierzchownie zawieszanej zaprawy odbywa się przez przepuszczanie towaru przez roztwory szkła wodnego, fosforanu sodu, kredy lub kału bydlęcego i dobre płukanie. Farbuje się w alizarynie (np. 900 gr. 20% na 120 arsz. towaru) z dodatkiem oleju tureckiego (600 gr.), sumaku i kleju, rozpoczynając farbowanie na zimno i stopniowo podnosząc tempera'urę do 80° C. Dodatek kleju do kadzi farbierskiej ma zapobiedz zaróżowieniu się białych miejsc. W tym celu po farbowaniu pierze się w gorącej wodzie z dodatkiem otrębi, które ścierają mechanicznie nadmiar alizaryny z białego tła; po dokładnem wypraniu i wysuszeniu otrzymany brudno czerwony kolor ożywia się przez preparowanie tkaniny w oleju tureckim lub mydle z małym dodatkiem soli cynowej, susze-

nie parowanie pod ciśnieniem $^1/_2$ atm. i dobre mydlenie. Ważnym artykułem są tkaniny farbowane zaprawowymi barwnikami z białym lub kolorowym deseniem.

Jeżeli mamy na celu tylko otrzymanie desenia białego lub połączonego z czarnym, to drukuje się zagęszczony kwas winny lub cytrynowy (od 2—10%) i czerń anilinową na tkaninie preparowanej zaprawami glinki, chromu lub żelaza i paruje w kotle Mathera i Platta albo utrwala w wieszalni. Tworzące się cytryniany lub winiany metalów w miejscach wydrukowanych białą farbą nie utrwalają się podczas farbowania na tkaninie i usuwają się przy następnem praniu, dzięki czemu otrzymuje się miejsca niezabarwione. Chcąc otrzymać wzory kolorowe na farbowanym towarze należy zniszczyć utworzone laki. W tym celu drukuje się na czerwieni tureckiej zagęszczony kwas cytrynowy sam (dla białego) lub z dodatkiem soli ołowianych (żółty i oranż), błękitu pruskiego rozpuszczonego w kwasie szczawiowym (niebieski), etc., przepuszcza przez korytko z mocnym roztworem chlorku bielącego (100 gr. w litrze) pierze, a dla żółtego następnie lekko chromuje. W miejscach wydrukowanych przy przepuszczaniu przez roztwór chlorku bielącego tworzący się kwas podchlorowy utlenia alizarynę i powstają białe lub odpowiednio żółto-niebieskie zabarwione figury. Jest to metoda dość ryzykowna ponieważ bardzo łatwo można otrzymać oksycelulozę i słaby towar. Daleko lepsze rezultaty dają wywaby alkaliczne. Mocny roztwór ługu sodowego przy prasowaniu rozkłada czerwień turecką, tworząc glinian sodu, mydło i sól sodową alizaryny, które się łatwo spierają. — Dodatek cynianu sodu przyczynia się do otrzymania lepszego koloru białego. Drukuje się np.: b i a ł y: 100 gr. soli cynowej i 700 zagęszczalnika alkalicznego zmieszać powoli poniżej 35° C i dodać 200 gr. szkła wodnego 40° Bé. Zagęszczalnik alkaliczny składa się z 26 cz. krochmalu pszennego, 78 cz. gumy brytańskiej i 896 ługu sodowego 48° Bé. Dla otrzymania wywabów kolorowych dodaje się dla żółtych — soli ołowianych, dla niebieskich — ciasta indygowego i w ostatnim wypadku preparuje towar w roztworze glukozy. Po wydrukowaniu i wyparowaniu w kotle Mathera i Platta (2—3 minuty), przepuszcza się przez wrzący 2% roztwór szkła wodnego (dla lepszego sprania) płucze i ew. lekko chromuje (dla żółtego).

Barwniki zaprawowe utrwalone na zaprawie chromowej dają się wywabiać chloranami w obecności żelazo—lub żelazi cyanków potasu i kwasów organicznych lub ich soli. Tak np. biały składa się: z 300 gr. gumy brytańskiej, 420 wody, 200 chloranu sodu, 50 K_4FeCy_6, 30 cm³ cytrynianu amonu 30°. Dla otrzymania kolorowych wywabów dodaje się barwników bezpośrednich trwałych na działanie chloru, jak żółty chloraminowy, erika, etc., lub pigmentów nieorganicznych, rodamina z pewną ilością białka. Przy parowaniu kwas chlorowy utlenia barwniki zaprawowe, przyczem żelazocyanki odgrywają rolę katalizatorów, a białko ścina się i utrwala zawieszone barwniki.

Do drukowania na tkaninach wełnianych i jedwabnych barwniki zaprawowe nie znajdują zastosowania; częściej do drukowania na przędzy lub czesance. Farby składają się z barwnika, kwasów organicznych i zaprawy np. b r u n a t n y: 20 gr. brunatnej alizarynowej 20%, 60 octu 6° Bé, 400 gumy brytańskiej 50%, 50 fluorku chromu, 260 wody, 30 kwasu szczawiowego. Po druku parować 1—2 godzin i prać.

Z barwników wytwarzanych wprost na włóknie żaden nie ma zasto-

sowania do druku wełny lub jedwabiu; natomiast do bawełny są one używane często.

I n d y g o w jasnych kolorach otrzymuje się przez drukowanie zagęszczonej soli indygowej Kallego (orto nitrofenyloketon mleczny $NO_2C_6H_4$ $COCH_2COOH$ z dwusiarkonem sodu) i przepuszczenie następnie przez roztwór ługu 10⁰, przyczem następuje kondensacya i tworzy się indygo na włóknie. Przy ciemnych odcieniach postępuje się podług metody Schliepera i Bauma: na tkaninie preparowanej w 9⁰ roztworze cukru gronowego drukuje się zagęszczone indygo z dużą ilością ługu sodowego np.: 150 gr. indyga (ciasta 20%), 50 ługu 40⁰ Bé, 800 zagęszczenia alkalicznego, które się składa ze 100 cz. krochmalu pszennego, 300 cz. gumy brytańskiej i 800 cz. ługu 40⁰ Bé. Po druku paruje się w parowni Mathera i Platta b e z d o s t ę p u p o w i e t r z a 1—2 minut. Wytwarza się wtedy na tkaninie biel indygowa i miejsca drukowane brunatnieją. Po parowaniu pierze się w dużej ilości wody bieżącej w celu utlenienia bieli indygowej rozpuszczonym w niej tlenem, kwasi i płucze.

Bardziej rozpowszechnionemi są ochrony i wywaby na towarze farbowanym w indygu. Przy bardzo ciemnych odcieniach używają się głównie rezerwy, składające się z ciał utleniających (soli miedzianych), zagęszczonych gumą lub klajstrem mącznym, jak kaolin, siarczan ołowiu, tłuszcze. Dla otrzymania żółtego dodaje się soli ołowianych. Rezerwy drukuje się na białym towarze, po wysuszeniu farbuje w kadziach na ramach, następnie płucze i kwasi, a dla żółtego lekko chromuje. W miejscach rezerwowych indygo utrwala się tylko powierzchownie i schodzi przy praniu. Chcąc wywabić ufarbowaną tkaninę, drukuje się zagęszczony dwuchromian potasu, a przy farbach kolorowych — z dodatkiem żółtej chromowej, cynobru lub lak, trwałych na kwasy i utlenianie np.: b i a ł y: 100 $K_2Cr_2O_7$, 350 wody, 500 gumy brytańskiej 50%, 50 amoniaku; ż ó ł t y otrzymuje się przez kąpiel kwaśną, zawierającą 50 gr. kwasu siarkowego 60⁰ i 50 gr. kwasu szczawiowego w litrze ogrzaną do 50 — 60⁰ R. Tworzący się na tkaninie kwas ochronny utlenia (odbarwia) indygo w miejscach wydrukowanych, a białko ścina się i utrwala pigmenty lub laki. Można też do wywabienia indyga stosować wywaby chloranowe, opisane przy barwnikach zaprawowych, z których szczególniej biały jest często używany.

C z a r n y a n i l i n o w y stosowany do druku bawełnianych tkanin bywa wanadowy, miedziowy, żelazocyankowy, etc. zależnie od katalizatora; ilość soli anilinowej i chloranu jest w nich mniej więcej jednakowa. Wywołuje się przez 24 — 36 godzinny pobyt w wieszalni w ciepłej wilgotnej atmosferze lub przez przepuszczenie w parowniku Mathera i Platta. C z a r n y ż e l a z o c y a n k o w y, najmniej osłabia tkaninę zwie się też parowym, ponieważ może być po parowaniu i zobojętnieniu w atmosferze amoniakalnej parowany czas dłuższy (godzinę) w parowni ciągłej wraz z innemi farbami.

Dla oryentacyi podajemy tu kilka przepisów czarnego:

100 gr. krochmalu pszennego, 100 wody, 40 dekstryny, 28 chloranu sodu, 597 wody, zagotować, dodać na ciepło 80 gr. soli anilinowie i 6 gr. aniliny; przed użyciem 50 gr. siarczku miedzi 30% lub wzamian 3 gr. roztworu wanadowego, otrzymanego przez rozpuszczenie 10 gr. wanadku amonu w 100 gr. HCl 20⁰ i 890 wody.

W 500 gr. śluzu tragantowego rozpuścić 94 gr. soli anilinowej i 5 gr.

aniliny; 25 gr. chloranu sodu rozpuścić w 150 gr. wody; 50 gr. $K_4Fe(CN)_6$ rozpuścić w 175 gr. wody i zmięszać te trzy roztwory na zimno.

Bardzo ładne efekty otrzymuje się przez drukowanie na tkaninie preparowanej w roztworze czerni Prud'hommea (żelazocyankowej) ochrony białe lub kolorowe, zawierające alkalja, węglany lub tlenki metaliczne, które zobojętniają kwas solny soli anilinowej i zapobiegają w miejscach wydrukowanych tworzeniu się czerni anilinowej (utlenianiu się aniliny) np. Biały: 500 g. śluzu tragantowego, 150 octanu sodu, 100 siarczynu sodu 45° Bé, 250 wody; kolorowe: 20 gr. zasadowego barwnika, 180 wody, 50 octu, 400 zagęszczenia, 50 gliceryny, 150 bieli cynkowej zarobionej, 150 wody — lub 200 gr. ultramaryny, 300 roztworu białka 50%, 150 octanu sodu, 250 śluzu tragantowego, 100 wody. Po wydrukowaniu i wysuszeniu parować 2 — 3 minut w parowni Mathera i Platta, następnie przepuścić przez roztwór dwuchromianu sodu (5 gr. w litrze) z dodatkiem 2 gr. sody, prać i mydlić.

Barwniki azowe wywoływane wprost na tkaninie otrzymuje się przez preparowanie (napawanie) towaru roztworem β-naftolu, np.: 25 gr. β-naftolu, 200 wody wrzącej, 40 ługu 22° Bé, 25 oleju tureckiego, dopełniane wodą do litra — i przez drukowanie na tem zagęszczonych roztworów barwników dwuazotowanych.

C z e r w o n y d w u a z o w y: 22 gr. paranitraniliny, 120 wody wrzącej 35 cm^3 HCl 22° Bé rozpuścić, ostudzić, dodać 200 gr. lodu i przy 0° dodać 42 cm^3 roztworu azotynu sodu (290 gr. w litrze). Otrzymany płyn po przecedzeniu zmieszać z 500 gr. śluzu tragantowego i przed drukiem dodać 30 gr. octanu sodu dla zobojętnienia kwasu solnego, mogącego osłabić tkaninę.

B o r d e a u x d w u a z o w y: 20 gr. α-naftylaminu, 200 wody wrzącej 12.5 cm^3 HCl 22° Bé rozpuścić, ostudzić, dodać 150 gr. lodu i 24.5 cm^3 HCl i dwuazować przy 0° przez dodanie 37.4 cm^3 roztworze azotynu sodu (290 w litrze). Do 500 gr. śluzu tragantowego dodać 500 gr. otrzymanego przecedzonego roztworu i przed drukiem — 40 gr. octanu sodu. W podobny sposób przyrządza się brunatny benzydynowy, niebieski dwuanizydynowy, oranż metanitranilinowy, etc.

Jako ochrony używają się farby, zawierające środki redukujące, jak sól cynowa lub siarczyn potasu. Drukuje się je na towarze preparowanym w alkalicznym β-naftolu. Przy przepusczeniu tkaniny przez płyn zawierający związek dwuazowy w miejscach wydrukowanych podlega on redukcyi łączy się z naftolem. Np. B i a ł y: 700 gr. zagęszczalnika, 200 soli cynowej, 100 wody. Ż ó ł t y: 30 gr. auraminy, 210 octu, 450 kwaśnego zagęszczalnika, 50 kwasu winnego, 50 gliceryny, 45 taniny rozpuszczonej w 45 gr. octu, 150 soli cynowej. — Farby z solą cynową stosują się więcej przy bordeaux i brunatnym. Przy paranitranalinowym czerwonym siarczynowe ochrony dają lepsze rezultaty. Np. Biały: 250 gumy brytańskiej, 750 K_2SO_3 45°. Niebieski: 300 ultramaryny, 20 gliceryny, 180 wody, 100 śluzu tragantowego, 150 białka $^1/_1$, 250 K_2SO_3 45°. Bardzo dobre rezultaty daje na paranitranilinowym czerwonym wywab podsiarczynowy. Np.: 500 gr. gumy 7, 400 podsiarczynu NF (Hoechst) rozpuszczonego w 100 gr. wody. Podsiarczyn NF jest to sól sodowa z dodatkiem aldehydu mrówkowego, dzięki czemu rozkłada się dopiero podczas parowania w parowni Mathera i Platta na składowe części i wydzielający się podsiarczyn sodu redukuje $C_6H_4NO_2N = NC_{10}H_6OH$.

Inne barwniki wywoływane na tkaninie, jak błękit pruski, żółty i oranż chromowy są obecnie używane jedynie do wywabów. To samo powiedzieć można o pigmentach mineralnych, jak ultramaryna, żółć chromowa, etc. utrwalane białkiem.

Tkaniny farbowane lub drukowane podlegają jeszcze wykończeniu przez tak zwaną „apreturę“. Polega ona na nadaniu towarowi połysku, przyjemniejszego dotyku, pewnej sztywności, grubości, etc. i otrzymuje się przez rozpuszczenie tkanin przez odpowiednie roztwory krochmalu, mydeł, gliceryny i maszyny jak magle, draparki, dekatyzerki, etc. Każdy prawie gatunek towaru wymaga innej apretury. Zadowolimy się tylko objaśnieniem, że ciała kleiste, jak krochmal, mąka, dekstryna, a także niektóre nieorganiczne, jak kaolin — służą do wypełnienia tkaniny i nadania jej sztywności i grubości; mydła, gliceryna, tłuszcze — nadają natomiast miękkość i połysk; ultramaryna — lepszą białość, etc. Zbyt ciasne ramy tej książki nie pozwalają na zagłębienie się w tej specyalności, opartej więcej na doświadczeniu niż na podstawach teoretycznych.

Preparaty.

A. Preparaty alkoholowe.

Nazwa preparatów alkoholowych przyjęła się w przemyśle dla przetworów rzędu tłuszczowego, do których materyały surowe pochodzą z innych gałęzi przemysłu chemicznego. Do tych ostatnich na pierwszym planie zaliczyć należy alkohol etylowy, jako produkt fermentacyi cukier zawierających produktów rolniczych, alkohol metylowy, kwas octowy i aceton, jako wytwory zwęglania drzewa, i glicerynę surową, jako produkt poboczny przemysłu tłuszczowego.

Kwestya odpowiedniego zużytkowania dostarczonego przez rolnictwo alkoholu jest w przemyśle chemicznym palącą. Powiększanie konsumcyi wytwarzanego w gorzelnictwie spirytusu dla celów spożywczych nie zgadzałoby się z zadaniem państwa i społeczeństwa w kierunku podniesienia kultury. — Wytwarzanie zatem spirytusu dla celów przemysłowych powinno być silnie protegowane, szczególnie w krajach rolniczych, w których zużytkowanie kartofli i melasy jest kwestyą bardzo ważną.

Najważniejszem i najwięcej rozpowszechnionem zużytkowaniem alkoholu jest przeprowadzanie go w e t e r e t y l o w y i w estry różnych kwasów. Eter otrzymuje się przez działanie 9 cz. kwasu siarczanego na 5 cz. alkoholu w 135 — 140° C:

$$C_2H_5 . OH + H_2SO_4 = C_2H_5 . SO_4H + H_2O$$
$$C_2H_5 . SO_4H + C_2H_5 . OH = C_2H_5 . O . C_2H_5 + H_2SO_4$$

Regenerowany kwas siarkowy znów w powyższy sposób działa na stale do aparatu dopływający alkohol i tem się tłómaczy, że małą ilością kwasu znaczną ilość alkoholu zamienić można w eter. Destylat stanowi eter surowy, mieszanina eteru z alkoholem i wodą, w której znajduje się też kwas siarkawy, pochodzący z częściowego rozkładu kwasu siarkowego. Przez traktowanie surowego destylatu mlekiem wapiennem i następną destylacyę nad wapnem palonem otrzymuje się eter w stanie czystym. Eter etylowy ma w przemyśle kolosalne zastosowanie. Przemysł preparatów i barwników zużytkowuje go, jako znakomity i łatwo lotny rozpuszczalnik w ogromnych ilościach. Znaczna fabrykacya collodium dla celów fotograficznych, lekarskich i technicznych zużywa go w połączeniu z alkoholem. Dalej eter używa się jako dodatek do szybko schnących lakierów, do ekstrakcyi przeróżnych roślinnych substancyi i t. p.

Nie mniej znacznem jest zastosowanie alkoholu do otrzymywania e s t r ó w k w a s ó w o r g a n i c z n y c h, ważnych produktów w części w prak-

tyce medycznej, w części, jako substancye zapachowe, dla celów perfumeryjnych i dla róznych innych celów w przemyśle. Estry te otrzymuje się w technice przez ogrzewanie odpowiednich kwasów lub ich soli sodowych z kwasem siarkowym i spirytusem w ilościach cząsteczkowych. Operacyę tę przeprowadza się w kotle żelaznym z hełmem miedzianym, połączonym z leżącym w wodzie chłodnikiem wężowatym. Reprezentantem tego rzędu przetworów jest e s t e r k w a s u o c t o w e g o $CH_3.COO.C_2H_5$, fabrykacya którego kolosalnie się rozszerzyła od czasu, kiedy poznano w nim znakomity rozpuszczalnik dla azotanów celulozy (fałszywie zwanych nitrocelulozą), które od przeszło 10 lat odgrywają ważną rolę w fabrykacyi prochu. Również i inne gałęzie przemysłu chemicznego zastosowują go jako rozpuszczalnik, następnie do otrzymania estru acetooctowego, z którego otrzymuje się antipiryna i inne preparaty chemiczne.

Liczne inne estry kwasów organicznych, fabrykowane w przemyśle, służą do otrzymywania t. zw. e s e n c y j o w o c o w y c h, używanych w roztczynie spirytusowym w celu naśladowania zapachu niektórych części roślinnych, owoców i t. p.[1]) I tak np. eter jabłkowy zawiera ester amylowy kwasu baldrianowego, eter gruszkowy — ester amylowy kwasu octowego, eter ananasowy — ester etylowy kwasu masłowego, eter wiśniowy — esstry kwasów octowego i benzoesowego i t. d.

Znaczna ilość alkoholu zastosowuje się do fabrykacyi c h l o r o f o r m u $CHCl_3$,[2]) otrzymywanego przez destylacyę alkoholu z chlorkiem bielącym. Na 4 części chlorku bielącego bierze się 3 części alkoholu 96° Tr. i 13 cz. wody i mieszaninę tę ogrzewa się w zaopatrzonym w mieszadło żelaznym kotle do 45 — 60° C., poczem poczyna destylować chloroform. Zauważyć należy, że alkohol daje się z dobrym skutkiem zastąpić przez aceton, z którego chloroform tworzy się podług następujących równań:

$$2\,CH_3.CO.CH_3 + 6\,CaOCl_2 = 2\,CH_3.CO.CCl_3 + 3\,Ca(OH)_2 + CaCl_2$$
$$2\,CH_3.CO.CCl + Ca(OH)_2 = 2\,CHCl_3 + Ca(CH_3.CO_2)_2$$
octan wapnia.

Znany środek antyseptyczny, j o d o f o r m CHI_3 otrzymuje się również przeważnie z alkoholu przez działanie nań jodu w alkalicznym roztworze:

$$C_2H_6.OH + 8\,I + 6\,KOH = CHI_3 + HCOOH + 5\,KI + 5\,H_2O$$

lub przez elektrolizę wodnego roztworu jodku potasu i alkoholu w atmosferze bezwodnika węglowego.

Przy rafinacyi spirytusu otrzymuje się, jako produkt odpadkowy, t. zw. o l e j e f u z l o w e, mieszaninę wyżej wrących alkoholi rządu tłuszczowego. W olejach tych znajduje się ważne źródło dla związków izobutylowych i amylowych, które obecnie już odgrywają w przemyśle pewną rolę.

Otrzymywany przy suchej destylacyi drzewa a l k o h o l m e t y l o w y, który sam przez się znajduje szerokie zastosowanie w lakiernictwie, a głównie w fabrykacyi barwników i różnych związkow metylowych, stał się w ostatnich czasach ważnym surowym materyałem dla otrzymywania

---

[1]) U nas zastosowywanie tych estrów do fabrykacyi wód gazowych i lemoniad od 4 lat jest wzbronione.

[2]) Porównaj J. 1881, 592; 1882, 501; 1883, 480; 1886, 428; 1887, 668.

aldehydu metylowego H.CHO przez przeprowadzanie pary alkoholu metylowego, zmieszany z powietrzem przez rozżarzoną miedź lub azbest platynowany. Aldehyd metylowy posiada obok ogólnych własności aldehydu specyalnie go charakteryzujące, które w części polegają na tem, że aldehyd metylowy występuje w roztworze wodnym jednocześnie jako alkohol dwuatomowy, mianowicie metylenoglykol. Pomiędzy temi własnościami najważniejszą jest zdolność tworzenia formaldehydu z ciałami białkowemi zupełnie rozpuszczalnych i stałych związków. Na własności tej polega kolosalne zastosowanie aldehydu metylowego do czynienia nierozpuszczalnym kleju, wyrobów żelatynowych i t. p. Tej również własności przypisać należy niezwykle silne jego działanie antyseptyczne, gdyż gdziekolwiek aldehyd metylowy — czy to w formie pary, czy też w rozczynie wodnym — napotyka protoplazmę, czyni ją zupełnie nierozpuszczalną, a tem samem niszczy ją całkowicie. Własność polimeryzowania się aldehydu metylowego do bardzo stałego paraformaldehydu $(HCHO)_3$, z którego przez ogrzewanie tworzy się znów aldehyd metylowy, ułatwia zastosowywanie go w antyseptyce praktycznej.

B. Kwasy organiczne.

Kwas mrówkowy H.COOH, dotychczas otrzymywano w technice przez ogrzewanie do 100 — 110° C kwasu szczawiowego z gliceryną.[1]) Tą drogą otrzymywany kwas mrówkowy nie był o tyle tani, aby mógł konkurować z kwasem octowym i wskutek tego produkcya jego była bardzo nieznaczną. Dopiero od niedawna kwas mrówkowy otrzymuje się sposobem Barthelota,[2]) opatentowanym przez Goldschmidta i polegającym na przeprowadzaniu wilgotnego tlenku węgla resp. gazów generenatorowych (porównaj dział „gaz wodny“) przez wapno sodowane. Sposób ten jest tak wygodny i tani, że kwas mrówkowy i jego sole należą dziś do bardzo łatwo dostępnych i tanich produktów. Wskutek tego kwas mrówkowy współzawodniczy teraz już wszędzie z kwasem octowym i z czasem wyruguje go zewsząd, gdzie dotychczas kwas octowy żadnym innym zastąpionym być nie mógł.

Wobec zdolności soli kwasu mrówkowego przechodzenia przez ogrzewanie z węglanami w sole kwasu szczawiowego, okazała się możność otrzymywania kwasu szczawiowego, który dotąd wyrabiano w przemyśle przez stapianie opiłek drzewnych z wodzianem sodu, [3]) z kwasu mrówkowego, która to metoda coraz więcej toruje sobie drogę w przemyśle.

Kwas szczawiowy i jego sole znajdują szerokie zastosowanie przy bieleniu słomy i jako bejca w farbiarstwie i drukarstwie. Sole antymonowe i potasowe używane bywają w drukarstwie jako zastępcy kwasu antimonylowinnego (emetyku).

Kwas octowy. Patrz dział „sucha destylacya drzewa str. 268.“

---

[1]) J. 1882, 503; Ann. 98, 139.
[2]) Ann. 97, 125; Ann. ch. [3] 61, 463.
[3]) I. pr. [2] 8, 182 (1874).

Z innych kwasów rzędu tłuszczowego ważną w przemyśle rolę odgrywają kwas winny, cytrynowy i mleczny.

Technicznie ważnym jest tylko kwas winny prawoskrętny

$$\begin{array}{l} CH(OH).COOH \\ | \\ CH(OH).COOH \end{array}$$

znajduje się w formie kwaśnej soli potasowej pod nazwą „kamień winny“ w kadziach fermentacyjnych przy fabrykacyi wina.

Z tego kamienia winnego otrzymuje się technicznie [1]) kwas winny i jego sole przez gotowanie go z wodą i kwasem solnym i następne zobojętnianie roztworu mlekiem wapiennem; otrzymany w ten sposób nierozpuszczalny winian wapnia traktuje się kwasem siarkowym, odfiltrowuje roztwór od gipsu i wyparowuje go do krystalizacyi.

Kwas winny i jego sole znajdują zastosowanie w ogromnych ilościach jako zaprawy w farbiarstwie i drukarstwie, następnie do wyrobu lemoniad, proszków musujących, w cukiernictwie i w celach medycznych.

Takie same zastosowanie znajduje w przemyśle kwas cytrynowy do otrzymywanin którego służy sok niezupełnie dojrzałych cytryn, zawierający 6 — 7% wolnego kwasu. Z soku tego strąca się mlekiem wapiennem trudno w cieple rozpuszczalny cytrynian wapnia, traktuje się ten ostatni kwasem siarkowym i odfiltrowany od gipsu roztwór wyparowuje w próżni do krystalizacyi.

Kwas mleczny $CH_3.CH(OH).COOH$ otrzymuje się technicznie przez t. zw. fermentacyę mleczną [2]) cukru lub substancyj z nim pokrewnych (gumy i krochmalu). Fermentacya ta odbywa się przy 30 — 40° w obecności gnijącego białka (sera zgniłego) przy współdziałaniu drobnoustrojów (fermentu mlecznego) i w zupełnie neutralnym rozczynie, który się osiąga przez dodanie do mieszaniny fermentacyjnej bieli cynkowej lub kredy. Fermentacya dobiega do końca w przeciągu 8 — 10 dni, dłuższe jej trwanie prowadzi do tworzenia się kwasu masłowego.

Kwas mleczny znajduje w przemyśle tkackim dość szerokie zastosowanie jako zaprawa. W ostatnich czasach kwas ten poczyna wyrugowywać z garbarstwa kwas siarkowy, używany do t. zw. napędzania skór t. j. czynienia ich więcej zdolnemi do przyjmowania możliwie wielkiej ilości garbnika. Wobec tego, że kwas siarkowy nie jest dla skóry zwierzęcej zupełnie nieszkodliwym środkiem, spodziewać się należy, że kwas mleczny z czasem go całkowie w garbarstwie zastąpi.

Kwas benzoesowy $C_6H_5.COOH$ otrzymuje się specyalnie dla celów lekarskich z żywicy benzoë przez ogrzewanie jej w kadzi żelaznej i zbieranie sublimującego kwasu benzoesowego do formy papierowej znajdującej się nad kadzią. Dla celów technicznych, jak do fabrykacyi barwników, do użycia w drukarstwie i t. p. kwas benzoesowy otrzymuje się dziś prawie tylko z toluolu resp. z chlorowych pochodnych takowego przez ogrzewanie ich z wodą pod ciśnieniem. Z trójchlorotoluolu np. powstaje kwas benzoesowy podług równania.

$$C_6H_5.CCl_3 + 2\ H_2O = C_6H_6.COOH + 3\ HCl.$$

[1]) J. 1871, 379; 1872, 384.

[2]) Porównaj R. Neyer, Jahrbuch der Chemie 1891, 368.

Kwas antranilowy $C_6H_4<^{NH_2(1)}_{COOH(2)}$, zastosowywany do fabrykacyi sztucznego indyga otrzymuje się przez redukcyę kwasu o-nitrobenzoesowego, albo dogodniej przez traktowanie ftalimidu chlorkiem bielącym.

Kwas salicylowy znajduje szerokie zastowanie do fabrykacyi t. zw. substantywnych azobarwników i jako środek dezynfekcyjny i konserwujący. — Jego ester metylowy znajduje zastowanie w perfumeryi pod nazwą Wintegreen.

Kwasy oksytoluylowe albo krezotynowe

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\COOH\end{cases}$$

otrzymuje się w ten sam sposób z krezoli, jak kwas salicylowy z fenolu Zastosowywane bywają do fabrykacyi azobarwników.

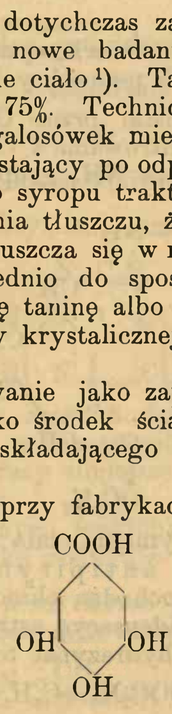
Kwas ftalowy $C_6H_4<^{COOH(1)}_{COOH(2)}$ otrzymuje się technicznie sposobem Sappera przez utlenianie naftaliny za pomocą bardzo skoncentrowanego kwasu siarkowego i siarczanu rtęci w temperaturze wyższej od 300°. Bezwodnik kwasu ftalowego powstaje przez ogrzewanie tego ostatniego i znajduje zastosowanie w fabrykacyi barwników ftaleinowych i rodaminowych.

W ostatnich czasach kwas ftalowy nabrał ogromnego znaczenia jako produkt przedni w rzędzie technicznych procesów, prowadzących od naftaliny do indyga sztucznego.

Tanina uważana była dotychczas za bezwodnik kwasu galasowego $C_{14}H_{10}O_9(=2\ C_7H_6O_5 - H_2O)$; nowe badania wykazały jednak, że jest to znacznie więcej skomplikowane ciało [1]). Tanina znajduje się w galosówkach i sumaku w ilości 55 — 75%. Technicznie otrzymuje się tanina przez ekstrakcyę sproszkowanych galosówek mieszaniną 30 części eteru, 4 części i 1 część spirytusu. Pozostający po odparowaniu rozpuszczalnika kwas garbnikowy w postaci żółtego syropu traktuje się znów mieszaniną eteru z alkoholem w celu wydzielenia tłuszczu, żywicy i barwnika i w ten sposób oczyszczony produkt rozpuszcza się w roztworze soli kuchennej, strąca się go solą i suszy. Odpowiednio do sposobu machanicznego mieszania podczas suszenia otrzymuje się taninę albo w postaci lekkiej, luźnej białej masy albo w postaci „taniny krystalicznej", jako długie, świecące, żółte nitki.

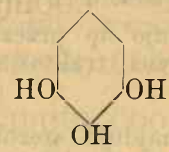
Tanina znajduje zastosowanie jako zaprawa w farbiarstwie bawełny i jedwabiu, w medycynie, jako środek ściągający i w fabrykacyi t. zw. atramentu żelazo-galasowego, składającego się z roztworu siarczanu żelaza i kwasu garbnikowego.

Jako produkt poboczny przy fabrykacyi taniny otrzymuje się kwas galasowy



1) Ber. 31. 3167.

który służy za materyał surowy do otrzymywania pyrogallolu



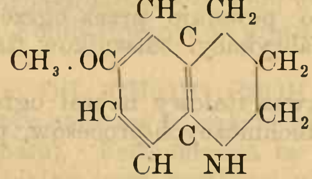
i w fabrykacyi barwników.

C. Preparaty farmaceutyczne.

1. Środki przeciwgorączkowe.

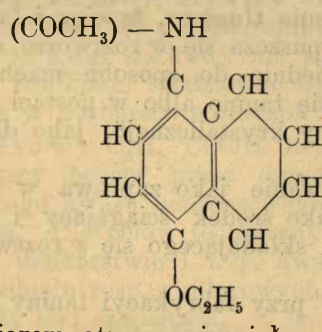
Przewodnią ideą syntetyków środków przeciwgorączkowych było zbudowanie ciał analogicznych z chininą, pochodną chinoliny. — Z licznych w tym kierunku otrzymanych ciał na wyróżnienie zasługują talina i analgen.

Talina



otrzymuje się sposobem Skraupa przez ogrzewanie p.-amidoanizolu, z paranitroanizolem i stężonym kwasem siarkowym i następną redukcyę (hydrowanie) otrzymanej w ten sposób p-metoksychinoliny.

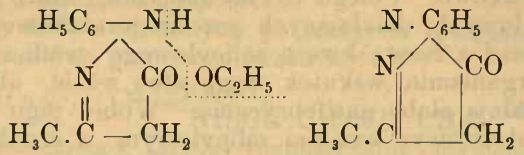
Analgen otrzymany został przez G. N. Visa z o-oksychinoliny przez etylowanie hydroksylu, nitrowanie i redukcyę powstałej o-etoksychinoliny i przez zastąpienie wodoru NH_2 grupą $CH_3 . CO$. Budowa jego odpowiada wzorowi:



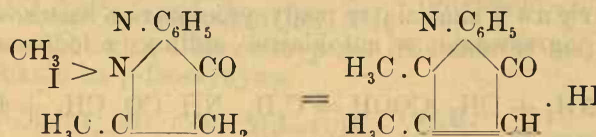
Również z zamiarem otrzymania ciała podobnego do chininy Knorr doszedł w r. 1884 do syntezy antipiryny, która — jak sam Knorr później dowiódł — nie jest pochodną chinoliny, lecz innego pierścienia, zwanego pirazolem. Przez kondensacyę estru kwasu acetooctowego z fenylohydrazyną powstaje fenolohydrazynat tego estru:

$$C_6H_5.NH.NH_2 + CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 = C_6H_5—NH—N=C<\begin{matrix}CH_3\\CH_2.COOC_2H_5\end{matrix}$$

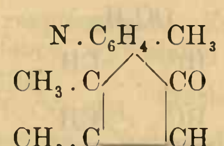
Przy ogrzaniu tego ostatniego występuje alkohol i powstaje pirazolon:



z którego przez działanie jodku metylu w roztworze alkoholu metylowego otrzymuje się fenolodwumetylopirazolon t. j. antipirynę. Przypuszczalnie przy tej reakcyi CH_3I przyłącza się do fenylometylopirazolonu i utworzony jodometylat przechodzi w sól jodowodorową antipiryny:



T o l i p i r y n a



otrzymuje się przez kondensacyę p-tolilohydrazyny z estrem kwasu acetooctowego. Działanie jej przeciwgorączkowe jest silniejsze, niż antipiryny.

Z antipiryny i tolipiryny otrzymano różne sole, z których na wzmiankę zasługują:

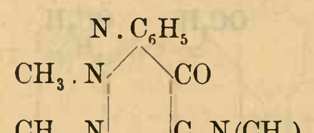
S a l i p i r y n a — salicylan antipiryny.

T o l i s a l — „ tolipiryny.

T u s s o l — migdalan antipiryny.

M i g r e n i n a — cytrynian antipiryny.

P i r a m i d o n = dwumetyloamidoantipiryna



otrzymuje się przez działanie azotynu sodu na kwaśny roztwór antipiryny, redukcyę i metylowanie w ten sposób otrzymanej nitrozoantipiryny. Działanie piramidonu jest 3 razy silniejsze, niż antipiryny, występuje bardziej stopniowo i trwa dłużej.

Z wielu innych pochodnych fenylohydrazyny, z własnościami przeciwgorączkowemi na wzmiankę zasługuje:

A g a t i n a, otrzymana przez Roosa przez kondensacyę asymetrycznej metylofenylohydrazyny z aldehydem salicylowym:

$$C_6H_5 . N <^{CH_3}_{N = CH . C_6H_4 . OH}$$

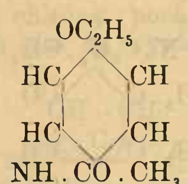
W dużych dawkach ciało to działa antinewralgicznie, natomiast bardzo słabo przeciwgorączkowo. Polega to na zjawisku, które dla wszystkich pochodnych salicylowych, działających przeciwgorączkowo, zauważyć można, że związki zasad z resztą kwasu salicylowego trudno lub wcale nie rozpadają się w organizmie, wskutek czego albo wcale, albo tylko w dużych dawkach działają słabo antifebrycznie. Wobec tego można uważać za prawidło, że substytucya kwasem salicylowym w środkach przeciwgorączkowych i antinewralgicznych nie prowadzi do celu.

Na zasadzie spostrzeżenia Cahna i Heppa, że anilina i acetanilid są silnemi środkami antifebrycznemi otrzymano cały szereg acetylowanych zasad rzędu aromatycznego, z których tylko:

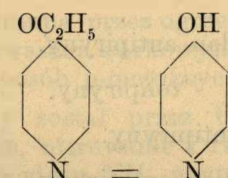
Antifebryna[1]) znalazła w medycynie szersze zastosowanie. Otrzymuje się przez ogrzewanie w autoklawie aniliny z lodowatym kwasem octowym:

$$C_6H_5.NH_2 + CH_3.COOH = C_6H_5.NH.CO.CH_3 + H_2O.$$

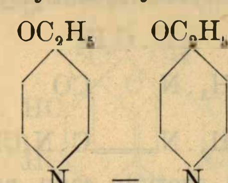
Fenacetyna[2])



(p-acotofenetidyna) otrzymuje się technicznie w następujący sposób: p-amidofenetol diazotuje się i kombinuje z fenolem, przyczem wydziela się etylodwuoksyazobenzol



ten ostatni etyluje i otrzymany dwuetylodwuoksyazobenzol



redukuje się cyną i kwasem solnym. W ten sposób otrzymuje się jedną cząsteczkę fenetydyny i jedną — p-amidofenetolu, z którego znów otrzymać można nową porcyę fenetydyny. Z fenetydyny przez gotowanie z lodowatym kwasem octowym powstaje fenacetyna.

---

[1]) Ann. 87, 164; Ann. 131, 288; Ber. 7, 624; Ber. 18, 1340 i 1355; Ann. 245, 375; Ber. 21, 1111; Ber. 23, 2243; Ber. 26, 2854; Compt. rend. 119, 90.

[2]) Pharm. Centralhalle 1887, 583; 1888, 245; Arch. f. Pharm. 229, 456; I. pr. [2] 52, 421.

Od r. 1887 fenacetyna należy do najwięcej używanych srodków przeciwgorączkowych i antinewralgicznych.

Z wielu innych [1]) otrzymanych pochodnych p-fenetidyny zastosowanie znajdują w praktyce przeciwgorączkowej:

L a k t o f e n i n a [2]) $C_6H_4 < {OC_2H_5 \atop NH[CO.CH(OH).CH_3)}$, otrzymana z fenetydyny i kwasu mlecznego, łatwiej rozpuszczalne, niż fenacetyna.

M a l a k i n a $C_6H_4 < {OC_2H_5 \atop N = CH.C_6H_4(OH)}$, produkt kondensacyjny p-fenetydyny z aldehydem salicylowym.

F e n o k o l [3]) $C_6H_4 < {OC_2H_5 \atop NH.CO.CH_2.NH_2}$ (glikokolo - p - fenetydyna), otrzymany przez Schmidta i Meyerta przez działanie w 130 — 150° estru lub amidu glihokolu na p-fenetydynę:

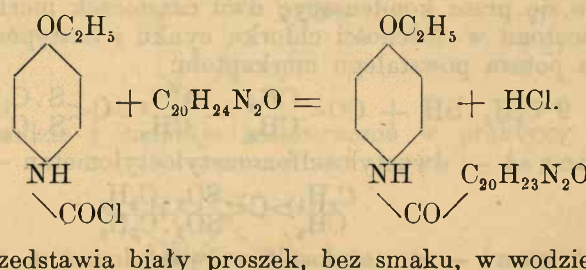
$$C_6H_4 < {OC_2H_5 \atop NH_2} + CH_2.NH_2.COOCH_3 = C_6H_4 < {OC_2H_5 \atop NH.CO.CH_2.NH_2} + CH_3OH$$

Sole fenokolu są łatwo rozpuszczalne. Fenokol działa przeciwgorączkowo tylko w przypadkach febry, wywołanej przez infekcye septyczne.

D u l c y n a [4]) $C_6H_4 < {OC_2H_5 \atop NH.CO.NH_2}$ (karbamid p-fenetydyny), która obok działania przeciwgorączkowego jest słodka, nie rozpowszechniła się w użyciu, nie wytrzymała bowiem konkurencyi z jednej strony z fenacetyną, z drugiej — z sacharyną.

E u c h i n i n a $CO < {OC_2H_5 \atop O.C_{20}H_{23}N_2O}$ — ester etylowy kwasu etylowęglowego otrzymuje się przez działanie estru etylowego kwasu chloromrówkowego na chininę. Ciało to posiada wszelkie własności fizyolgiczne chininy, którą jednak przewyższa brakiem gorzkiego smaku.

C h i n a f e n i n a $CO < {O.C_{20}H_{23}N_2O \atop NH.C_6H_4.OC_2H_5}$ otrzymuje się przez działanie chininy na chlorek kwasu p.-etoksyfenylokarbaminowego:



Chinafenina przedstawia biały proszek, bez smaku, w wodzie trudno, w kwasach łatwo się rozpuszczający, który obok własności przeciwgorączkowych skutecznie działa specyalnie przy kokluszu.

[1]) Ber. 22, Ref. 522; 24, Ref. 232, 430; Chem. Cetrlbl. 1896, I, 1120; Pharm. Centralle, 1895, 409; Ber. 28, Ref. 520; 27, Ref. 437, 478; 28, Ref. 366; 27, Ref. 831; Chem. Ztg. 19, 1753: 20, 54; Arch. f. Pharm. 234, 161.

[2]) Pharm. Centralle 1894, 181, 207, 357.

[3]) Pharm. Centralalle 1891, 255, 269, 637; 1893, 696.

[4]) Ber. 25, Ref. 824; 27, Ref. 319, 435, 956; 28. 78, 83, 490; Pharm. Centralle 1892, 165, 749; 1893, 236, 281, 550; 1894, 237, 260.

2. Środki nasenne.

Medycyna używa środków usypiających albo w celu wywołania mniej lub więcej krótkiego snu podczas wykonywania operacyj, albo — z zamiarem wywołania snu trwalszego u osób, cierpiących na bezsenność. Działanie zastosowywanych w pierwszym celu środków t. zw. inhalacyjnych, polega na zawartości w cząsteczce chlorowców albo grup etylowych, we właściwych zaś środkach nasennych przyłącza się jeszcze, jako czynnik działający, grupa aldehydowa lub acetonowa w cząsteczce.

Najważniejszym środkiem usypiającym, stosowanym podczas wykonywania operacyj, jest chloroform, którego działanie bezwątpienia znajduje się w ścisłym związku z zawartością chloru.

Wodzian Chloralu $CCl_3.CH(OH)_2$, produkt połączenia wody z chloralem wprowadzony został w r. 1869 przez Liebreicha, jako środek nasenny.

Chloral $CCl_3.CHO$ otrzymuje się przez działanie suchego chloru na alkohol 96 — 97 Tr., który wobec początkowej bardzo burzliwej reakcyi musi być oziębiany, później, gdy przebieg reakcyi staje się spokojniejszym, ogrzewa się spirytus do 100^0. Produkt reakcyi traktuje się zgęszczonym kwasem siarkowym, destyluje się w 100^0, destylat odkwasza się kredą i rektyfikuje. Otrzymany bezbarwny oleisty płyn daje z jedną cząsteczką wody wodzian chloralu w postaci bezbarwnych kryształów z p. t. 58^0 C.

Z estrów kwasów tłuszczowych, które posiadają własności nasenne, na czele stoją estry kwasu karbaminowego, zwane uretanami. Z całego szeregu otrzymanych w tym rzędzie związków znajduje od niedawna zastosowanie hedonal, metan metylokarbinolowy

$$NH_2.CO.O.HC<^{CH_3}_{C_3H_7}.$$

Sulfonal dwuetylosulfonodwumetylometan —

$$^{CH_3}_{CH_3}>C<^{SO_2.C_2H_5}_{SO_2.C_2H_5}$$

otrzymuje się przez kondensacyę dwu cząsteczek merkaptanu z jedną cząsteczką acetonu w obecności chlorku cynku i następne utlenienie nadmanganianem potasu powstałego merkaptolu:

$$2\ C_2H_5.SH + CO<^{CH_3}_{CH_3} = ^{CH_3}_{CH_3}>C<^{S.C_2H_5}_{S.C_2H_5} + H_2O$$

Trional — dwuetylosulfonometyloetylometan —

$$^{C_2H_5}_{CH_3}>C<^{SO_2.C_2H_5}_{SO_2.C_2H_5}\ i$$

Tetronal — dwuetylosulfonodwuetylometan —

$$^{C_2H_5}_{C_2H_5}>C<^{SO_2.C_2H_5}_{SO_2.C_2H_4}$$

otrzymuje się przez kondensacyę merkaptanu z metyloetyloketonem resp. dwuetyloketonem i następne utlenienie nadmanganianem potasu powstałych merkaptolów.

Weronal — mocznik dwuetylomalonowy —

$$^{C_2H_5}_{C_2H_5}>C<^{CO.NH}_{CO.NH}>CO,$$

otrzymany przez E. Fischera i Mehringa przez kondensacyę mocznika z kwasem dwumetylomalonowym,[1]) odznacza się dobrym smakiem, rozpuszczalnością i brakiem działań pobocznych.

3. Środki antyseptyczne.

Prototypem tej gromady jest fenol, $C_6H_5 . OH$ — ciało, działające w kilkoprocentowym rozczynie antyseptycznie i — wewnętrznie użyte — trująco.

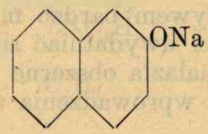
Krezole sę mniej trujące, niż fenol, używanie ich jednak jest mniej dogodne wskutek trudnej ich rozpuszczalności w kwasie siarczanym, ługu sodowym albo mydle; rozpuszczają się w różnych solach sodowych, szczególnie w solach sulfokwasów organicznych. Na spostrzeżeniu, że krezole rozpuszczają się w mydłach żywicznych polega otrzymanie angielskiej kreoliny.

Lizol otrzymuje się przez mieszanie surowego destylatu smoły węglanej, zawierającej głównie krezole, z olejem lnianym i gotowanie tej mieszaniny z ługiem potasowym i alkoholem. Po zmydleniu otrzymany produkt rozpuszcza się w wodzie i znajduje w praktyce antyseptycznej dość szerokie zastosowanie.

Rezorcyna $C_6H_4 <^{OH\ (1)}_{OH\ (3)}$ znajduje w praktyce dermatologicznej zastosowanie z powodu swych przypalających własności. W technice rezorcyna otrzymuje się przez stapianie z ługiem kwasu m-benzodwusulfonowego.[2])

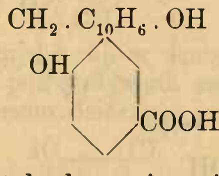
β-Naftol $C_{10}H_7 . OH$ jest mniej trujący, niż α-naftol. Z powodu swej trudnej rozpuszczalności β-naftol przepisywany bywa jako antisepticum wewnętrzne i w praktyce dermatologicznej.

Mikrocydyna — sól sodowa β-naftolu



rozpuszcza się w wodzie i znajduje zastosowanie w praktyce ginekologicznej.

Epikaryna

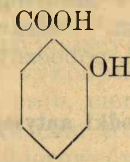


kwas β-oksynaftylo-o-oksy-m-toluylowy jest silnym i niedrażniącym środkiem antyseptycznym, który używany bywa w praktyce dermatologicznej.

---

[1]) Therapie d. Gegenw. 1903, 5, 97.
[2]) Ann. 168, 90; Ber. 7, 1175; 8, 362, 1483; J. pr. [2] 20, 309.

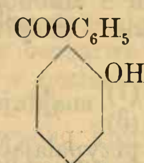
Kwas salicylowy



i jego sól sodowa posiadają antyseptyczne i antyfermentacyjne własności. Obok znakomitego swego działania, szczególnie jako środek przeciwko reumatyzmowi stawowemu, kwas salicylowy, prawdopodobnie wskutek przypadającego działania na ścianki żołądka, wywołuje często szum w uszach. Starania w kierunku usunięcia tego zresztą nieznacznego działania pobocznego doprowadziły do bardzo ważnych syntez.

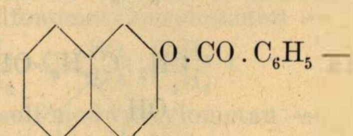
Aspiryna — kwas acetosalicylowy — $C_6H_4<\begin{matrix} O.CO.CH_3 & (1) \\ COOH & (2) \end{matrix}$ otrzymuje się przez gotowanie kwasu salicylowego z bezwodnikiem octowym. Związek ten zastępuje w wielu wypadkach kwas salicylowy, wskutek bowiem zamknięcia grupy hydroksylowej acetylem nie wywołuje szumu w uszach.

Salol



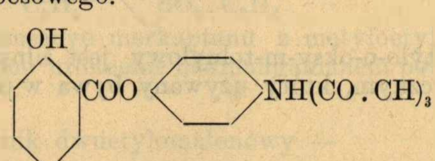
ester fenylowy kwasu salicylowego, otrzymuje się podług Nenckiego przez ogrzewanie kwasu salicylowego z fenolem w obecności tlenochlorku fosforu lub fosgenu. Salol opuszcza żołądek niezmydlony, a tem samem nie działa na ścianki żołądka przypalająco. Dopiero w kanale kiszkowym salol rozpada się na swe części składowe; kwas zostaje przez alkaliczną zawartość kanału zobojętniony, fenol zaś stopniowo — w miarę powolniejszego lub szybszego rozkładu salolu, działa antyseptycznie. W ten sposób organizm znajduje pod wpływem bardzo małych ilości fenolu, wobec których trujące tegoż własności uwydatniać się nie mogą. Ta tak zwana „zasada salolowa" Nenckiego znalazła obszerne zastosowanie w syntezach środków lekarskich z zamiarem wprowadzenia do organizmu działających kwasów i fenolów.

Benzonaftol



z β-naftolu i kwasu benzoesowego.

Salofen



z kwasu salicylowego i acetylo-p-amidofenolu, posiada jeszcze mniej tru-

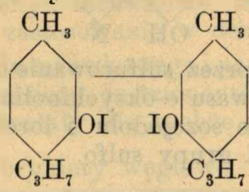
jące własności, niż salol, wobec jednak przeciwgorączkowych własności acetylo-p-amidofenolu działa specyficznie przeciwgorączkowo.

Najstarszym (z r. 1832) i dotychczas najbardziej jeszcze używanym suchym środkiem antyseptycznym jest j o d o f o r m, którego działanie polega na odszczepianiu się jodu pod wpływem zetknięcia się z tkankami mięsnemi. Charakterystyczny i wstrętny zapach jodoformu pobudzał do zastąpienia go przez inne związki bezwonne.

Po zbadaniu wielkiej ilości otrzymanych w tym celu związków jodowanych okazało się, że te tylko fenole jodowane, kwasy fenolokarbonowe i ich estry zastąpić mogą jodoform, w których jod znajduje się w bocznym łańcuchu w łatwo odszczepiającej się formie, gdy tymczasem w pierścieniu jodowane związki, choćby z daleko większą zawartością jodu, albo zupełnie niedziałają, albo działanie ich antyseptyczne polega nie na obecności jodu, lecz tłumaczy się własnością samego ciała.

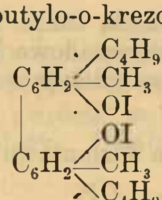
Z całego szeregu otrzymanych zastępców jodoformu na uwagę zasługują:

A r y s t o l — dwujodek tymolu —

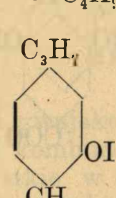


otrzymuje się przez działanie roztworu jodu w jodku potasu na alkaliczny roztwór tymolu.[1])

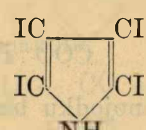
E u r o f e n — jodek izobutylo-o-krezolu



J o d e k k a r w a k r o l u



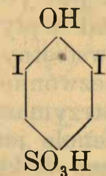
Jedynie tylko jod, znajdujący się w samym pierścieniu pyrrolu, stosunkowo łatwo odszczepia się pod wpływem zetknięcia z tkankami mięsnemi. Na tem polega antyseptyczne działanie j o d o l u, czterojodku pyrrolu



[1]) Ber. 22, 2312; Friedländer, Fortschr. d. Theerfarben Fabrikation II 505 — 509 i III 869 — 876.

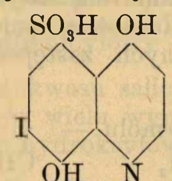
otrzymywanego przez działanie roztworu jodu na pyrrol w roztworze alkalicznym.

Sozojodol — kwas dwujodo-p-sulfonowy



otrzymuje się przez jodowanie kwasu p-fenolosulfonowego.

Loretyna — kwas m-jodo-o-oksychinolinosulfonowy



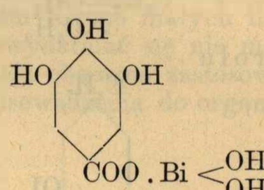
otrzymywany przez Clausa przez sulfurowanie o-oksychinoliny i jodowanie soli potasowej powstałego kwasu o-oksychinolinosulfonowego.

Antyseptyczne działanie sozojodolu i loretyny polega nie na zawartości jodu, lecz na obecności grupy sulfo.

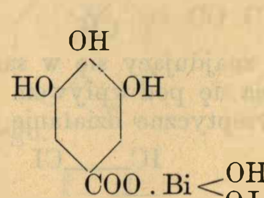
Sanoform — ester metylowy kwasu dwujodosalicylowego — $C_6H_2I_2(OH).COOCH_3$ — zalecony został przez Gallinka i Couranto jako najnowszy zastępca jodoformu.

Do zastępców jodoformu należą także znajdujące się w użyciu sole bizmutowe, a mianowicie związki zasadowe bizmutu z kwasami organicznemi, te bowiem tylko związki są nietrujące z powodu swej nierozpuszczalności.

Dermatol[1]) sól zasadowa bizmutowa kwasu galasowego



Airol



otrzymuje się przez działanie tlenojodku bizmutu na kwas galasowy.

---

[1]) Compt. rend. 117, 232 (1893).

Orfol — β-naftolat bizmutu i

Kseroform — trójbromfenolat bizmutu, używane bywają wewnętrznie w leczeniu kataru żołądka i kiszek.

Dla zużytkowania własności antyseptycznych aldehydu mrówkowego trzeba go przeprowadzić w formę, z której aldehyd ten powoli wydziela się w organizmie. Pierwszym preparatem tego rodzaju był:

Glutol, otrzymany przez działanie aldehydu mrówkowego na żelatynę; preparat ten, jako suchy środek dezynfekcyjny znajduje zastosowanie w leczeniu ran.

Amyloform — produkt kondensacyjny aldehydu mrówkowego z mączką i

Dekstroform — z dekstryną zalecone zostały, jako środki antyseptyczne do użytku zewnętrznego i wewnętrznego.

Urotropina — sześciometylenotetramin $(CH_2)_6N_4$, otrzymany przez działanie amoniaku na aldehyd mrówkowy, należy do bardzo silnych ciał antyseptycznych, znajduje zastosowanie w dezynfekcyi wewnętrznej.

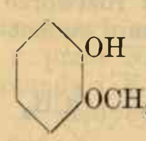
Oprócz samego aldehydu mrówkowego i paraform razem aldehydu, które w dezynfekcyi mieszkań, odzieży, instrumentów i t. d. pierwszorzędne dziś zajmują miejsce, zalecone zostały dla tychże celów:

Karboformal — brykiety węglowe, nasycane paraformem, które, tlejąc, wydzielają paraform w stanie gazowym,

Aniodol, — słaby rozczyn aldehydu mrówkowego zadanego olejkiem gorczycznym,

Lizoform — perfumowany roztwór mydlany aldehydu mrówkowego. Ostatnie dwa preparaty żadnego postępu nie przedstawiają.

Sommerbrodt pierwszy zwrócił uwagę na antyseptyczne działanie kreozotu w leczeniu tuberkulozy. Działanie to przypisuje się obecności w kreozocie gwajakolu



Wobec trujących własności gwajakolu, spowodowanych wolną grupą hydroksylową, starano się przez kombinacye z innymi związkami usunąć szkodliwe jego działanie. Wszystkie w tym celu otrzymane ciała są estrami gwajakolu, z których w kanale kiszkowym odszczepia się gwajakol, są to zatem salole z działającym fenolem, gwajakolem.

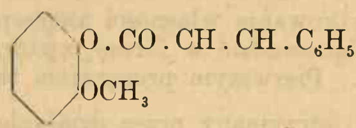
Z wielu w ten sposób otrzymanych związków niechaj wymienione będą:

Duotal — węglan gwajakolu

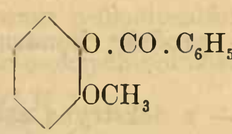


otrzymany z jednej cząsteczki fosgenu i dwu cząsteczek gwajakolu w roztworze alkalicznym.

Styrakol — z kwasu cynamonowego i gwajakolu

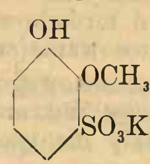


Benzosol — benzoesan gwajakolu — z bezoloylochlorydu i soli potasowej gwajakolu



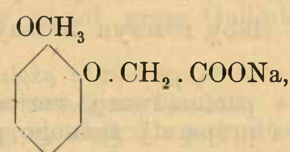
Z innych pochodnych gwajakolu, z których się gwajakol w organizmie nie odszczepia, na wzmiankę zasługują:

Tiokol



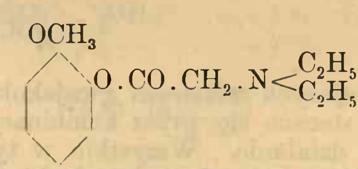
sól potasowa kwasu o-sulfogwajakolowego, otrzymana przez działanie kwasu siarkowego na gwajakol w 70 — 80^0 C.

Gwajacetyna



sól kwasu pyrokatechinooctowego, otrzymuje się przez działanie kwasu chlorooctowego na gwajakol w roztworze alkalicznym; związek ten w ostatnich czasach znajduje w leczeniu suchot zastosowanie, na równi z związkiem zwanym

Gwajasanolem



dwuetyloglikologwajakolem.

Tanina odznacza się swem ściągającem działaniem, które zapobiega wydzielaniu się śluzu z tkanek śluzowych. Z uwagi na łatwą rozpuszczalność, nieprzyjemny smak, drażniące przypalające działanie kwasu garbnikowego, zastąpiono go preparatami taninowemi, które są w wodzie nierozpuszczalne i dopiero w kanale kiszkowym pod wpływem soku alkalicznego na swe części składowe się rozkładają. Pierwszym tego rodzaju preparatem był:

Taningen, otrzymany przez ogrzewanie suchej taniny z połową swej ilości kwasu octowego i równą ilością bezwodnika octowego. Po wla-

niu produktu reakcyi do wody otrzymuje się mieszanina jedno- i dwuacetylotaniny. — Pochodne taniny z większą ilością grup acetylowych są bez działania, gdyż nie rozpuszczają się w alkaliach, a tem samem w soku kiszkowym.

T a n o f o r m — produkt kondensacyi taniny z aldehydem mrówkowym:

$$2\ C_{14}H_{10}O_0 + HCOH = CH_2<^{C_{14}H_9O_9}_{C_{14}H_9O_9} + H_2O$$

otrzymuje się przez dodawanie kwasu solnego do mieszaniny taniny z podwójną ilością 30% aldehydu mrówkowego.

T a n a l b i n a — połączenie białka z taniną — otrzymuje się, jeżeli rozpuszczone w wodzie białko strąca się podwójną ilością kwasu garbnikowego.

T a n n o k o l — połączenie kleju z taniną.

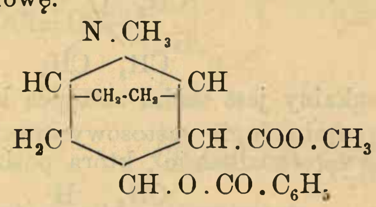
Jako środek antyseptyczny — głównie w chorobach kobiecych i skórnych — szerokie zastosowanie znajduje t. zw.

I c h t y o l, dla którego surowym materyałem służy olej, otrzymywany w Tyrolu przez suchą destylacyę pokrewnych z asfaltem łupków bituminowych. — Olej sulfuruje się w zimnie podwójną ilością kwasu siarkowego i w ten sposób utworzony kwas ichtyolosulfonowy, po wysoleniu go z roztworu wodnego, zobojętnia amoniakiem.

Sól amoniakowa kwasu ichtyolosulfonowego pod nazwą ichtyol przedstawia ciemno-brunatną ciecz z przykrym zapachem, który utrudnia zastosowanie jej dla celów wewnętrznych. Obezwodniony ichtyol przez połączenie go z białkiem został pod nazwą i c h t a l b i n zalecony dla użytku wewnętrznego.

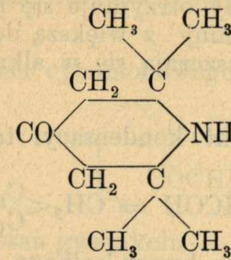
4. Środki miejscowo znieczulające.

Już w roku 1862 Demarle zauważył znieczulające działanie miejscowe kokainy, wydzielonej w 1860 r. przez Niemanna z liści Coca. Ale dopiero od r. 1884 po badaniach Freunda i Kollera nad działaniem kokainy znalazła ona szersze zastosowanie w medycynie. Podług badań Willstettera k o k a i n a posiada budowę:

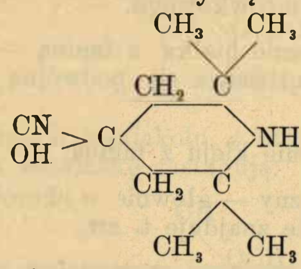


Rezultaty, osiągnięte z badań, którym grupom w cząsteczce kokainy przypisać należy znieczulające jej działanie, umożebniły syntezę ciał analogicznych z kokainą, na czele których znajduje się t. zw.

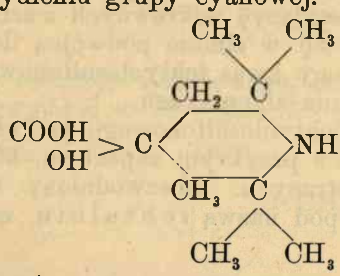
E u k a i n a, otrzymana w następujący sposób: przez działanie jednej cząsteczki amoniaku na 3 cząsteczki acetonu powstaje trójacetonamin



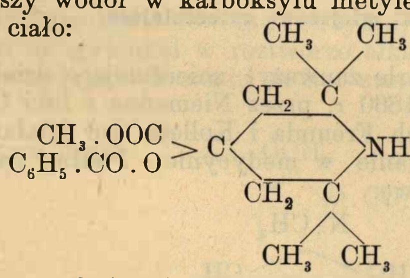
z którego przez działanie HCN tworzy się:



z tego znów po zmydleniu grupy cyanowej:

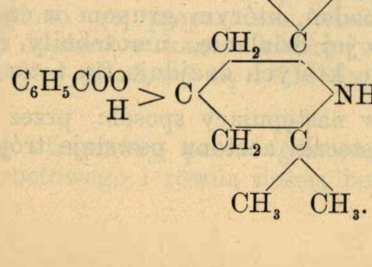


Zastąpiwszy wodór w karboksylu metylem, w hydroksylu benzoylem otrzymuje się ciało:



które pod nazwą eukainy jest tanim zastępcą kokainy.

Specyalnie w oftalmologii zastosowywana bywa t. zw. e u k a i n a B (benzoylo-winylo-dwuacetonalkamin), która posiada budowę:

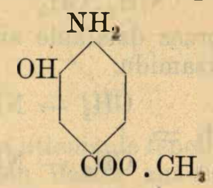


Własności miejscowego znieczulania oprócz alkaloidów rzędu kokainy posiadają i inne ciała. Słabe własności takie posiadają przeciwgorączkowe pochodne aniliny i p-fenetydyny, które to działanie znieczulające tych związków potęgujące się przez połączenie ich z drugą zasadą. W ten sposób przez kondensacyę p-fenetydyny z fenacetyną otrzymuje się t. zw.

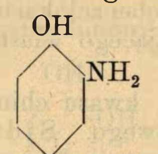
Holokaina: $CH_3 . C \lessgtr {}^{N . C_6H_4 . OC_2H_5}_{NH . C_6H_4 . OC_2H_5} . HCl$

Roztwór wodny tego związku znieczula bardzo szybko.

Einhorn i Heinz spostrzegli znieczulające działanie estrów kwasów aromatycznych. Z wielkiej ilości wypróbowanych klinicznie estrów tych najskuteczniejszemi okazały się ester kwasu p-amido-m-oksybenzoesowego:

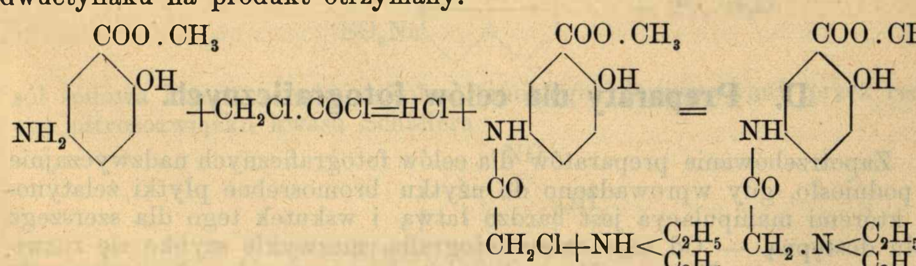


i ester kwasu m-amido-p-oksybenzoesowego:



które pod nazwą Ortoform resp. Ortoform nowy[1]) znajduje zastosowanie w praktyce. Oba te związki znieczulają tylko miejsca ranne, na skórę zaś nie działają; do zastrzyknięć się nie nadają, gdyż wowołują silny ból.

Nirwanina — ester metylowy kwasu dwuetylo-glikolo-p-amido-o-oksybenzoesowego — otrzymuje się przez działanie chlorku chloroacetylu na ester kwasu p-amido-o-oksybenzoesowego i przez następne działanie dwuetyliaku na produkt otrzymany:



Na wzmiankę zasługują środki znieczulające:

Anestezyna — ester etylowy kwasu p-amidobenzoesowego

$$C_6H_4 < {}^{NH_2}_{COO . C_2H_5}$$

---

[1]) Chem. Ztrlbl. 1897, II, 672; Ann. 301, 26, 154; D. R. P. № 97333, 97334, 97335. D. R. P. № 111932; Chem. Ztrlbl. 1900, II 650.

i jego sól kwasu p-fenosulfonowego pod nazwą subkutyna

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2 . HSO_3 . C_6H_5 . OH \\ COO . C_2H_5\end{matrix}.$$

5. Środki przeciwko podagrze.

Środki te mają na celu wydzielanie z organizmu nagromadzonego zbytnio kwasu moczowego, któremu przypisuje się wywoływanie podagry w stawach. Do najwięcej w tym kierunku używanych preparatów należała dotychczas piperazyna

$$HN<\begin{matrix}CH_2 . CH_2 \\ CH_2 . CH_2\end{matrix}>NH,$$

otrzymana przez Hofmana przez działanie amoniaku na etylenobromid albo przez redukcyę etylenooksamidu:

$$\begin{matrix}CH_2 . NH . OC \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2 . NH . OC\end{matrix} + H_8 = \begin{matrix}CH_2 - NH - CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ CH_2 - NH - CH_2\end{matrix} + 2\ H_2O$$

Na zasadzie teoryi Weissa o skutecznem działaniu kwasu chinowego (czterooksysześciohydrobenzolokarbonowego $C_6H_7(OH)_4 . COOH$) przeciwko podagrze, jako posiadającego własności rozpuszczania kwasu moczowego powstały:

Sidonal — połączenie kwasu chinowego z piperazyną i Urozyna — sól litowa kwasu chinowego. Sidonal nowy — bezwodnik kwasu chinowego, Urol — połączenie kwasu chinowego z mocznikiem i Chinatropina — połączenie kwasu chinowego z sześciometylenotetraminem.

Podług najnowszych badań Hupfera kwas chinowy i jego sole zupełnie nie wywierają wpływu na wydzielanie się w organizmie kwasu moczowego, wskutek czego wartość kliniczna powyżej wymienionych preparatow chemicznych jest więcej niż problematyczna.

D. Preparaty dla celów fotograficznych.

Zapotrzebowanie preparatów dla celów fotograficznych nadzwyczajnie się podniosło, gdy wprowadzono do użytku bromosrebne płytki żelatynowe, któremi manipulacya jest bardzo łatwą i wskutek tego dla szerszego ogółu dostępną. — Od tego czasu fotografia niezwykle szybko się rozwinęła, a preparaty dla jej celów należą już do poważnych gałęzi przemysłu chemicznego.

Dla uwidocznienia obrazu na zmienionej przez światło w zagadkowy sposób soli srebrnej niezbędne jest t. zw. wywoływanie, przy którem oświetlone części płyty zamieniają się w czarne metaliczne srebro, nieoświetlane zaś zostają przez rozpuszczalniki zmyte.

Wszystkie sposoby wywoływania polegają na traktowaniu ukrytego obrazu środkami redukcyjnemi i następnie zmyciu niezmienionego chlorku srebra tiosiarczanem sodu.

Na początku zastososowywania w fotografii płytek suchych służył, jako wywoływacz, szczawian żelaza, rozpuszczony w nadmiarze szczawianu potasowego. Obok tego w tymże celu używany bywał pyrogallol, którego rozczyn alkaliczny w obecności soli siarkowych znacznie silniej działa wywołująco, niż sole żelazne.

Oba powyższe wywoływacze do dziś dnia znajdują w fotografii zastosowanie. W ostatnich jednak czasach zjawiła się znaczna ilość silnie redukujących związków organicznych, które w wielu wypadkach działają lepiej, niż wywoływacze dawniej znane. Szerokie zastosowanie znajdują w fotografii następujące związki organiczne:

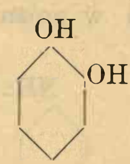
Hydrochinon[1])



otrzymuje się technicznie przez utlenianie fenolu alkalicznym roztworem nadsiarczanu potasu. Hydrochinon działa znacznie łagodniej i wolniej, niż pyrogallol.

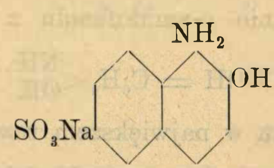
Adurol — bromowane hydrochinony i

Pyrokatechina[2])



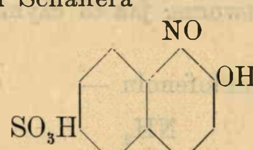
otrzymywana przez stapianie kwasu o-fenolosulfonowego z wodzianem potasu w temperaturze 250 — 260° C, działają nieco silniej, jak hydrochinon.

Eikonogen



$+ 2\frac{1}{2}\ H_2O$

sól sodowa kwasu α-amidonaftolosulfonowego, otrzymywany przez redukcyę nitrozozwiązku kwasu Schäffera



odznacza się bardzo energicznem działaniem i zastosowywany dlatego bywa do wywoływania zdjęć momentalnych.

---

[1]) D. R. P. 81068; Ber. 28, Ref. 666 (1898).

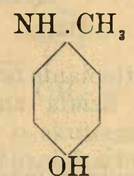
[2]) D. R. P. 76597, 81917, 81209, 84828.

p-Amidofenol



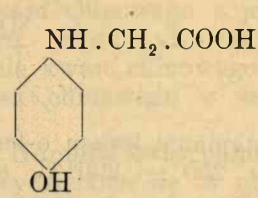
otrzymuje się przez elektrolizę nitrobenzolu w roztworze kwasu siarkowego. Jego sól sodowa w wodnym roztworze siarczynu znajduje się w handlu pod nazwą „Rodinal“, który posiada tę własność, że w większem lub słabszem rozcieńczeniu daje się dopasowywać do różnych zmian wywołanych trwaniem i siłą oświetlenia płytek fotograficznych. Tęż samą własność posiadają: Edinol (p-amidosaligenina) i Difenal (p-amidooksydwufenylamina).

Metol — metylo-p-amidofenol



otrzymuje się przez ogrzewanie w próżni glicyny (patrz następny związek).

Glicyna



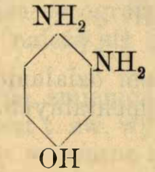
otrzymywana przez ogrzewanie p-amidofenolu z kwasem chlorooctowym

$$(C_6H_4<^{NH_2}_{OH} + CH_2Cl.COOH = C_6H_4<^{NH.CH_2COOH}_{OH} + HCl),$$

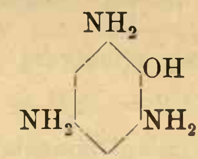
wywołuje bardzo powoli, lecz w największem rozcieńczeniu bardzo silnie.

Wszystkie powyżej wymienione związki działają na równi z pyrogallolem, tylko w roztworze alkalicznym. W rzędzie związków, wywołujących w słabo kwaśnym roztworze, jak to czynią sole żelazne, największe zastosowanie znajdują:

Amidol — sole dwuamidofenolu —



R e d u z y n a — sole trójamidofenolu



Przemysł rolny.

Przemysł rolny obejmuje te gałęzie przemysłu, które zajmują się przerobem produktów rolnych (kartofli, zboża, buraków cukrowych, trzciny cukrowej, owoców, etc.) przeważnie dla celów spożywczych (krochmal, spirytus, piwo, wino, cukier, etc.)

Istniejące w roślinach węglowodany, które są główną podstawą dla tego przemysłu, wydziela się z roślin albo na drodze mechanicznej (krochmal, cukier, etc.), lub też na drodze fizyologiczno-chemicznej, gdzie pod wpływem fermentów przeprowadza sie je na produkty wytwórcze (spirytus, piwo, wino, etc.)

Węglowodany te dzielą się na:

1. Monozy czyli monosacharydy: $C_6H_{12}O_6$. Do nich zalicza się: dekstroza, czyli cukier gronowy, czyli d-glykoza i lewuloza czyli cukier owocowy, czyli d-fruktoza.

2. Biozy czyli dwusacharydy: $C_{12}H_{22}O_{11}$. Do nich zaliczają się: sacharozy (cukier trzcinowy, cukier buraczany), maltoza i laktoza (cukier mlekowy).

3. Triozy czyli trójsacharydy: $C_{18}H_{32}O_{16}$. Rafinoza.

4. Wielosacharydy: $(C_6H_{10}O_5)$. Krochal i celuloza.

Cukier gronowy (aldoheksoza) w swej budowie chemicznej jest równocześnie jedno i dwurzędowy alkohol oraz aldehyd. Cukier owocowy (ketoheksoza) jedno i dwurzędowy alkohol oraz keton. Wzór ich chemiczny jest następujący:

Cukier gronowy	Cukier owocowy
$CH_2.OH$	$CH_2.OH$
$CH.OH$	$CH.OH$
$CH.OH$	$CH.OH$
$CH.OH$	$CH.OH$
$CH.OH$	CO
CHO	$CH_2.OH$

Pod działaniem drożdży cukry te fermentują, przyczem następuje rozkład węglowodanów na alkohol i bezwodnik węglowy:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\ C_2H_5.OH + 2\ CO_2$$

Biozy i triozy są bezwodnikami dwóch cząsteczek monozów; bezpośrednio pod działaniem drożdży nie podlegają fermentacyi, lecz najpierw muszą rozłożyć się na monozy, przyjmując jedną cząsteczkę wody:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\ C_6H_{12}\ O_6$$

Cukier trzcinowy pod działaniem inwertyny, znajdującej się na drożdżach lub kwasu, rozkłada się na cukier gronowy i owocowy. Rozkład ten nazywa się inwersyą, a otrzymane ciało to jest mieszanina równych części glykozy i fruktozy cukrem przemienionym. Nazwa to pochodzi ztąd, że cukier, który skręca płaszczyznę spolaryzowaną na prawo, po inwersyi skręca ją na lewo, ponieważ cukier owocowy daleko silniej skręca na lewo, aniżeli prawoskrętny cukier gronowy.

I. Cukier trzcinowy (Cukier buraczany).

$$C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Cukier otrzymuje się z trzciny cukrowej (Sacharum officinarum 15 — 20%) i z buraka cukrowego (Beta vulgaris 13 — 20%). Oprócz tego cukier znajduje się w sokach drzew klonowych, palmowych i brzozowych. W owocach słodkich znajduje się cukier trzcinowy, gronowy i owocowy. Roczna produkcya cukru na całym świecie wynosi przeszło 10 milionów tonn, z tego połowa przypada na cukier trzcinowy, połowa na cukier buraczany.

a) Cukier z trzciny cukrowej.

Trzcina cukrowa jest to trawa wysokości 2 metrów i grubości 4—6 cm. Roślinę tę plantują w Indyach Zachodnich (na Kubie i wyspach Zachodnio-Indyjskich), Brazylii, Indyach Wschodnich, Jawie, wyspach Filipińskich i w Chinach. Trzcina cukrowa zawiera 90% soku, w którym znajduje się od 10 — 18% cukru trzcinowego obok niewielkiej ilości cukru przemienionego.

Przerób trzciny cukrowej na cukier, z wyjątkiem nielicznych fabryk w Brazylii, odbywa się bardzo prymitywnie. Wyciśnięty sok za pomocą walców lub kamieni zadaje się 0,2 — 0,5% wapnem i popiołem drzewnym i gotuje się do gęstości 25% Bé. Otrzymany po cedzeniu sok podgęszcza się do otrzymania kryształu, poczem zlewa się do beczek lub odpowiednich rezerwoarów. Po pewnym czasie ściąga się syrop za pomocą lewara, a otrzymany kryształ idzie do rafineryi.

Przy takim przerobie wydatek cukru wynosi 10%. Ściągnięty syrop, zwany melasem i zawierający około 50% sucharozy, cukru przemienionego i karmelu, używa się do celów spożywczych lub fabrykacyi prawdziwego araku.

Na Jawie i Kubie cukier trzcinowy zaczynają przerabiać podług wymagań nowoczesnej techniki cukrowniczej, przez co otrzymują wydatek cukru około 60% ogólnej ilości zawartej.

Rafinowany cukier trzciny cukrowej znany jest w handlu pod nazwą cukru kolonialnego.

b) Cukier z buraka cukrowego.

Powstanie przemysłu cukrowniczego buraczanego datuje się od roku 1799, to jest od wybudowania przez Acharda pierwszej cukrowni w Kunern na Szlązku. W ciągu stulecia przemysł ten rozwinął się tak silnie, że obecnie produkcya wszechświatowa wynosi przeszło 6 milionów tonn cukru buraczanego, z którego na Rosyę z Królestwem Polskiem przypada 70 milionów pudów. W Królestwie Polskiem istnieje 48 cukrowni, produkujących rocznie 10 milionów pudów cukru.

Burak cukrowy składa się z 4% drzewnika i 96% soku, zawierającego 10 — 18% sacharozy, niewielką ilość rafinozy, ($C_{18}H_{32}O_{16} + 5\ H_2O$), cukier przemieniony, kwasy roślinne (kwas szczawiowy, winowy, cytrynowy, jabłkowy, etc.), białko, związki gumowe czyli pektynowe, betainę, asparaginę, glutaminę, tłuszcze, barwnik i sole mineralne (zwłaszcza fosforan potasu).

Przebieg fabrykacyi jest następujący:

Starannie wymyte buraki idą za pomocą podnośnika na krajalnicę, która kraje burak na drobne paski (*krajankę*). Do tego celu używana jest powszechnie krajalnica z tarczą poziomą, która, robiąc 60 obrotów na minutę, dostarcza na dobę około 3000^2 krajanki, zużywając 6 — 8 koni parowych.

Otrzymana krajanka za pomocą mechanicznych przenośników, z których najczęściej używano są pasy gutaperkowe lub grabiowe, idzie do *dyfuzorów* dla otrzymania z niej soków. Kilka, połączonych ze sobą dyfuzorów, stanowi *baterye dyfuzyjną*, to jest, 6 do 16 żelaznych cylindrów o pojemności każdy 30 — 50 hl., w których stosunek średnicy do wysokości wynosi 1 do 1.4 — 1.6.

Otrzymywanie soku z buraka za pomocą dyfuzyi jest to zjawisko fizyczne, polegające na wzajemnej wymianie miejsca między cząsteczkami dwóch ciał płynnych: wody i soku, znajdującego się w komórkach buraka, przedzielonych błoną porowatą, otaczającą komórkę buraka. W czasie dyfundowania tych płynow powstają trzy procesy:

1) wymywanie soku z komórek rozerwanych,

2) dyfundowanie cukru i wogóle rozpuszczalnych związków z komórek całych,

3) rozpuszczenie się substancyi stałych.

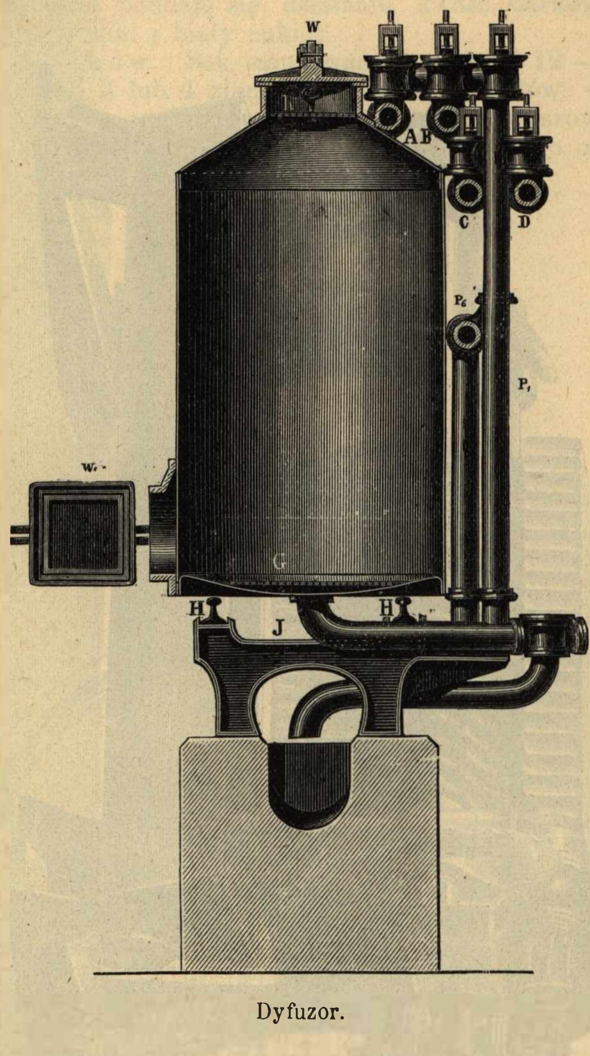
Dyfuzya odbywa się na gorąco. Temperatura najniższa 50^0 R jest w dyfuzorze, gdzie dyfundowanie krajanki jest ukończone, najwyższa 80^0 C w dyfuzorach środkowych. Baterya dyfuzyjna jest pod ciśnieniem, wywieranem przez tłoczenie; to powoduje, że sok jest w ciągłym ruchu.

Wyługowana krajanka, zwana *wytłokami*, po przemyciu zawiera jeszcze od 0,2 do 0,5% cukru i 8 cz. stałych, w których białka jest około 70%. Wytłoki używa się jako paszy dla bydła.

Sok, idący do dalszego przerobu posiada gęstość 12 — 15^0 Bx'a przy 10 — 13% cukru. Z niecukrów zawiera on w 100 części çukru podług Classena 2 — $2^1/_2$% związkow białkowych, $2^1/_2$ — 3% innych związków azotowych, $^1/_2$ — 1% ciał redukcyjnych, 1% pentozanów, 0,4 — 0,8% kwasu szczawiowego. Z niecukrów mineralnych znajdują się: potas, sód, wapń, magnez, kwas fosforowy, siarkowy i chlor.

W celu uwolnienia się przynajmniej od części tych niecukrów sok dyfuzyjny przechodzi przez *ogrzewacze*, gdzie pod wpływem pod-

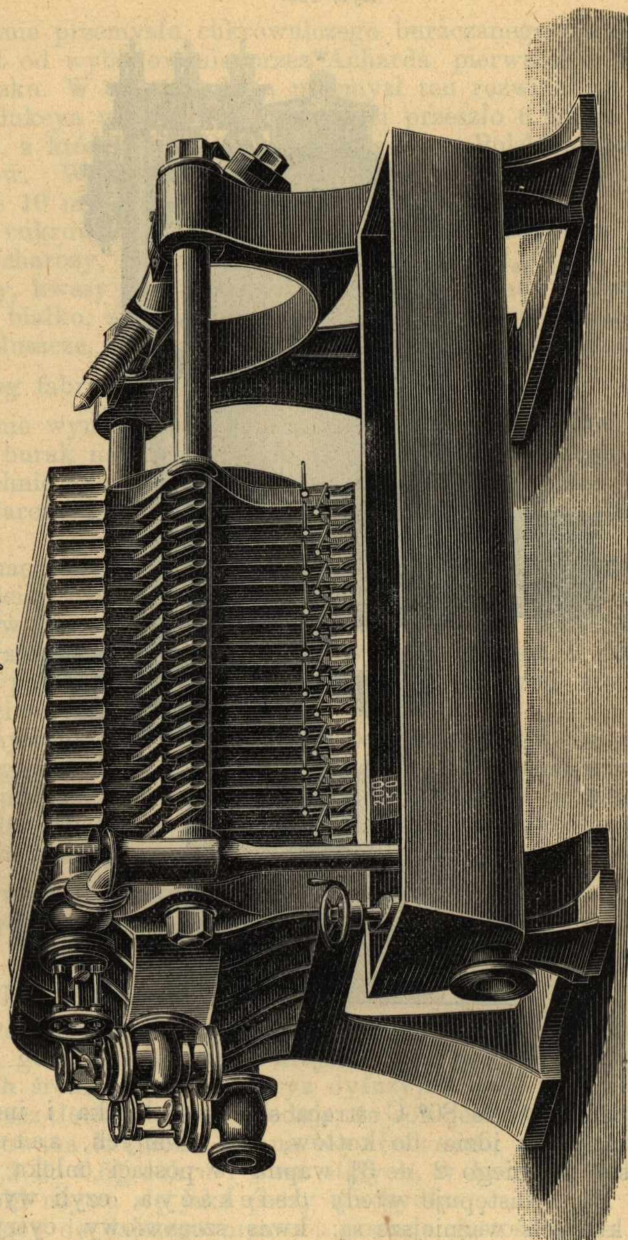
Ryc. 169.



Dyfuzor.

niesionej temperatury do 80° C strąca się część białka i innych niecukrów. Podgrzany sok idzie do kotłów, tak zwanych, saturatorów, gdzie działa się na niego 2 — 3% wapna w postaci mleka wapiennego o gęstości 20° Bé. Następuje wtedy defekacya, czyli wydzielanie się niecukrów, z których ważniejsze są: kwas szczawiowy, cytrynowy, fosforowy, żelazo, magnez i inne oraz rozkład niektórych związków azotowych. Utworzony osad zawiera oprócz wymienionych niecukrów nadmiar wapna, który strąca się przez działanie na nie bezwodnikiem węglowym, pozostawiając jednakże alkaliczność wapienną soków od 0,1 do 0,1 do 0,06%. Ten proces nazywa się saturacyą pierwszą.

Soki po pierwszej saturacyi cedzi się przez prasy, zwane błotniarkami. Odcedzony osad nazywa się błotem saturacyjnem.



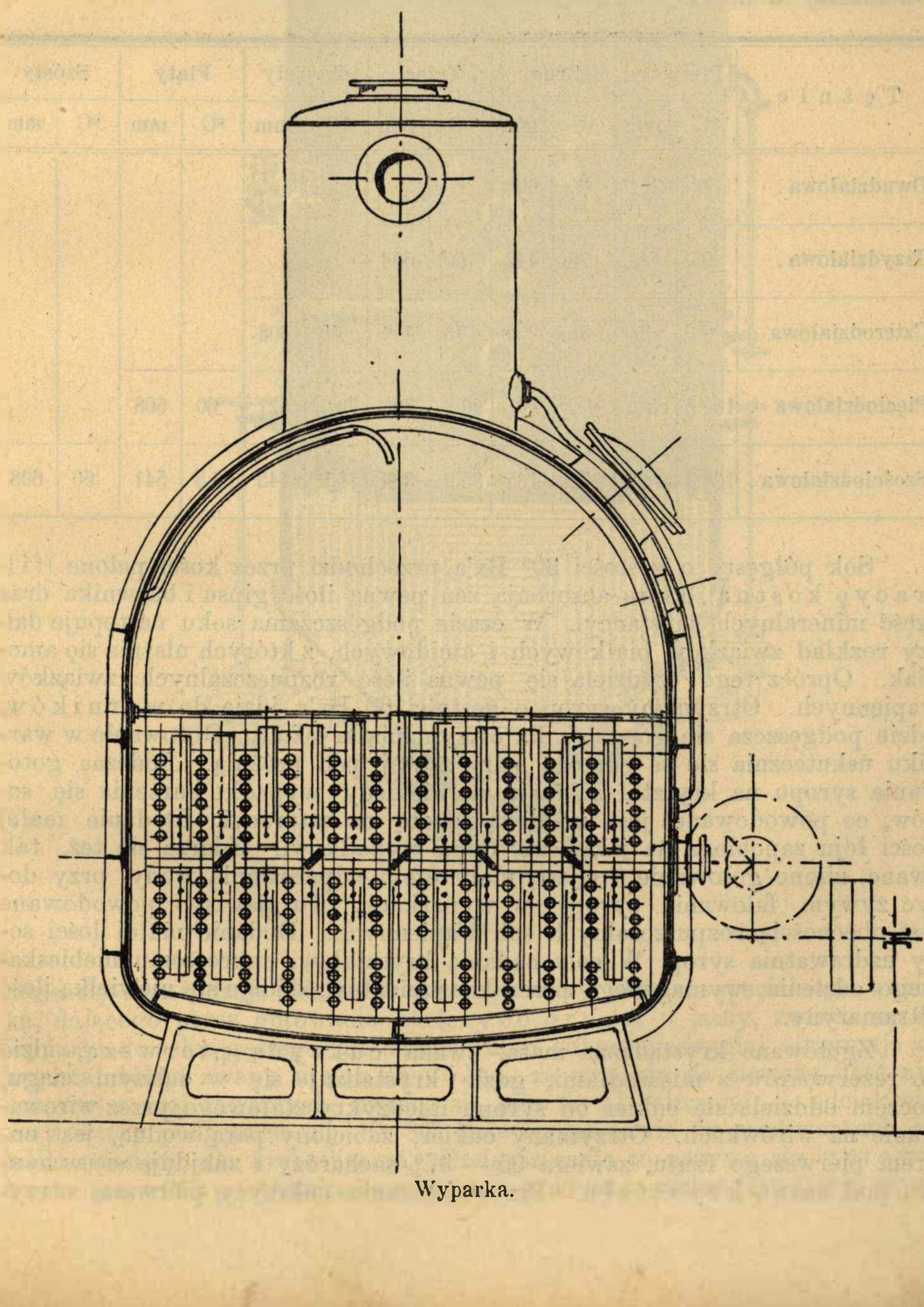
Ryc. 170. Błotniarka.

Sok po pierwszej saturacyi zawiera jeszcze pewną ilość strąconych niecukrów, które wydzielają się przy podniesionej do 100° C temperaturze przez działanie $^1/_4$% wapna i strącenie nadmiaru wapna bezwodnikiem węglowym do otrzymania alkaliczności soków od 0,04 do 0,02%. W wielu cukrowniach sok przechodzi jeszcze przez saturacyę trzecią, na której ro-

bota prowadzi się w taki sam sposób. Otrzymany sok przecedzony przez cedzidło mechaniczne poddaje się działaniu kwasu siarkowego, przez co otrzymują się jasne soki i biały cukier.

Stężanie soków. Sok saturowany o gęstości 12 — 15⁰ Bx'a idzie do wyparki czyli 3 lub 4 złączonych ze sobą kotłów w kształcie kufrów, na dnie których umieszczony jest system rur parowych. Odparowywanie wody uskutecznia się w próżni. Przyrządy do odparowania so-

Ryc. 171.



Wyparka.

ków nazywają się aparatami wyparnymi lub tężniami. Aparaty wyparne bywają dwu, trzy, cztero, pięcio i sześciodziałowe t. j. składają się z takiej ilości korpusów. Do ogrzewania soków zawartych w pierwszym dziale używa się pary powrotnej z maszyn o temperaturze 110° C, do drugiego działu parę otrzymaną z podgęszczenia soków pierwszego korpusu czyli wypary pierwszego działu, do ogrzewania trzeciego korpusu używamy wypary z drugiego, do czwartego wypary z trzeciego i t. d.

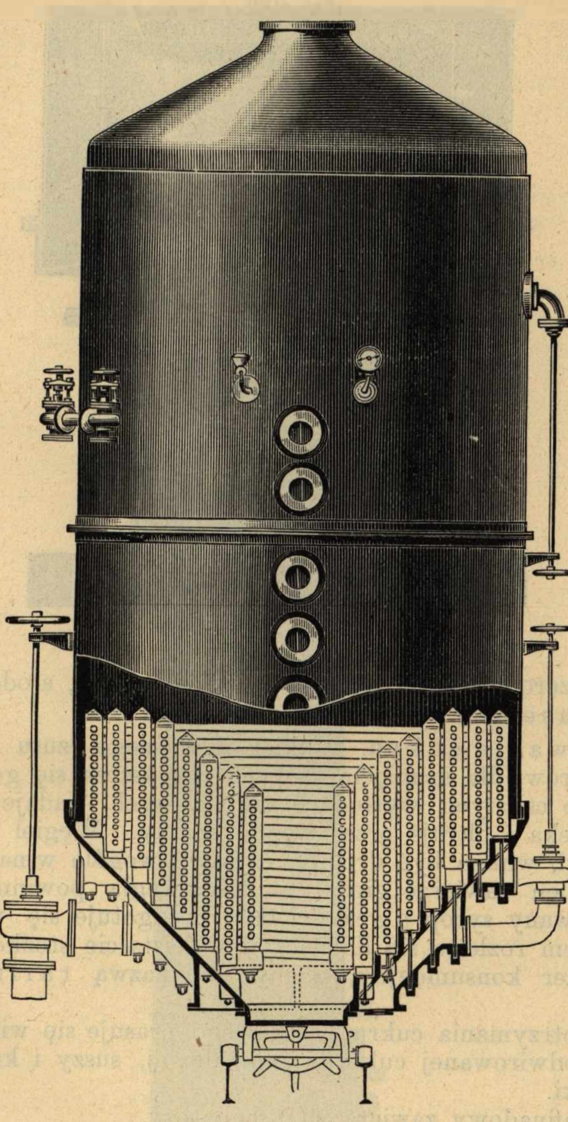
Rozkład temperatur i próżni przy rózmaitych działach widoczny jest z poniższej tabliczki:

Tężnie	Pierwszy		Drugi		Trzeci		Czwarty		Piąty		Szósty	
	°C	mm	°C	mm	°C	mm	°C	mm	°C	mm	°C	mm
Dwudziałowa . .	86	304	60	608								
Trzydziałowa . .	95	132	78	442	60	608						
Czterodziałowa .	99	27	86	304	73	494	60	608				
Pięciodziałowa .	101.6	ciśn.	91.2	207	80.8	393	70.4	521	60	608		
Sześciodziałowa .	103.3	„	94.6	135	85.9	304	77.2	445	68.5	541	60	608

Sok półgęsty o gęstości 30° Bx'a przechodzi przez kości palone (filtracyę kostną), które absorbują zeń pewną ilość gipsu i barwnika oraz część mineralnych substancyi. W czasie podgęszczania soku następuje dalszy rozkład związków białkowych i amidowych, z których ulatnia się amoniak. Oprócz tego wydziela się pewna ilość rozpuszczalnych związków wapiennych. Otrzymany syrop o gęstości 60 Bx'a idzie do warników, gdzie podgęszcza się go dalej dla otrzymania kryształu. Gotowanie w warniku uskutecznia się za pomocą pary żywej pod próżnią. Podczas gotowania syropu na kryształ zdarzają się niekiedy wypadki burzenia się soków, co powodowane jest wadliwą robotą na saturacyi. Dodanie małej ilości łoju zapobiega na jakiś czas temu wypadkowi. Zdarza się też, tak zwane, zimne gotowanie, to jest, mały efekt odparowania wody przy dosyć żywym falowaniu syropy w wyparkach. To zjawisko powodowane jest obecnością rozpuszczalnych soli wapiennych. Dodanie małej ilości sody uzdrawatnia syrop. W celu nadania kryształowi cukrowemu niebieskawego odcienia, wymaganego przez konsumentów, dodaje się niewielką ilość ultramaryny.

Zgotowana krystaliczna masa, zwana cukrycą pierwszą, idzie do rezerwoarów z mieszadłami, gdzie krystalizuje się w dalszym ciągu, poczem oddziela się cukier od syropu międzykryształowego przez wirowanie na wirówkach. Otrzymany cukier, zabielony parą wodną, jest cukrem pierwszego rzutu, zawiera 95 — 97% sacharozy i znajduje się w handlu pod nazwą kryształu. Przy wirowaniu cukrzycy pierwszej otrzy-

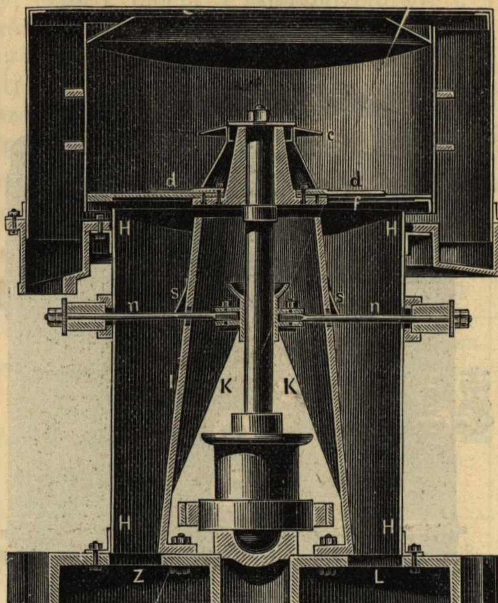
Ryc. 172.



Warnik.

muje się dwa rodzaje odcieków: ciemny, który idzie do specialnego warnika, dającego przez gotowanie cukrycę drugą, i jasny, zwraca się do wyparki do soku gęstego. Po odwirowaniu cukrzycy drugiej otrzymuje się kryształ żółty, zwany mączką żółtą, ze względu na znaczną ilość niecukrów w niej zawartych, zwraca się ona do II saturacyi, i odciek ciemny, który podgęszcza się do 80⁰ Bx'a i pozostawia w rezerwuarach na kilka miesięcy dla krystalizacyi. Podgęszczanie to nazywa się gotowaniem na nitkę. Odwirowany z tego produktu cukier jest żółty; w ce-

Ryc. 173.



Wirówka.

lu dalszego przerobu zawraca się on do II saturacyi, a odciek z niego nazywa się **melasem**.

Rafinowanie cukru. Cukier pierwszego rzutu zawięra jeszcze 3 — 4% niecukrów, dla usunięcia których rozpuszcza się go znów w gorącej wodzie lub czystych wysłodach rafinadowych, zadaje się niewielkim nadmiarem mleka i filtruje przez węgiel kostny. Węgiel kostny, używany do rafineryi, winien być drobny, czysty i wogóle w najlepszym gatunku, nie powinien zawierać gipsu, a ilość węgla powinna być mniejsza od 8%. Filtrowany syrop o gęstości 60^0 Bx'a gotuje się w warnikach na kryształ, poczem rozlewa się do naczyń w kształcie stożków, skąd otrzymuje się cukier konsumcyjny, znany pod nazwą **rafinady w głowach**.

W celu otrzymania cukru kostkowego prasuje się wilgotny kryształ, otrzymany z odwirowanej cukrycy rafinadowej, suszy i kraje się w rębaczach na kostki.

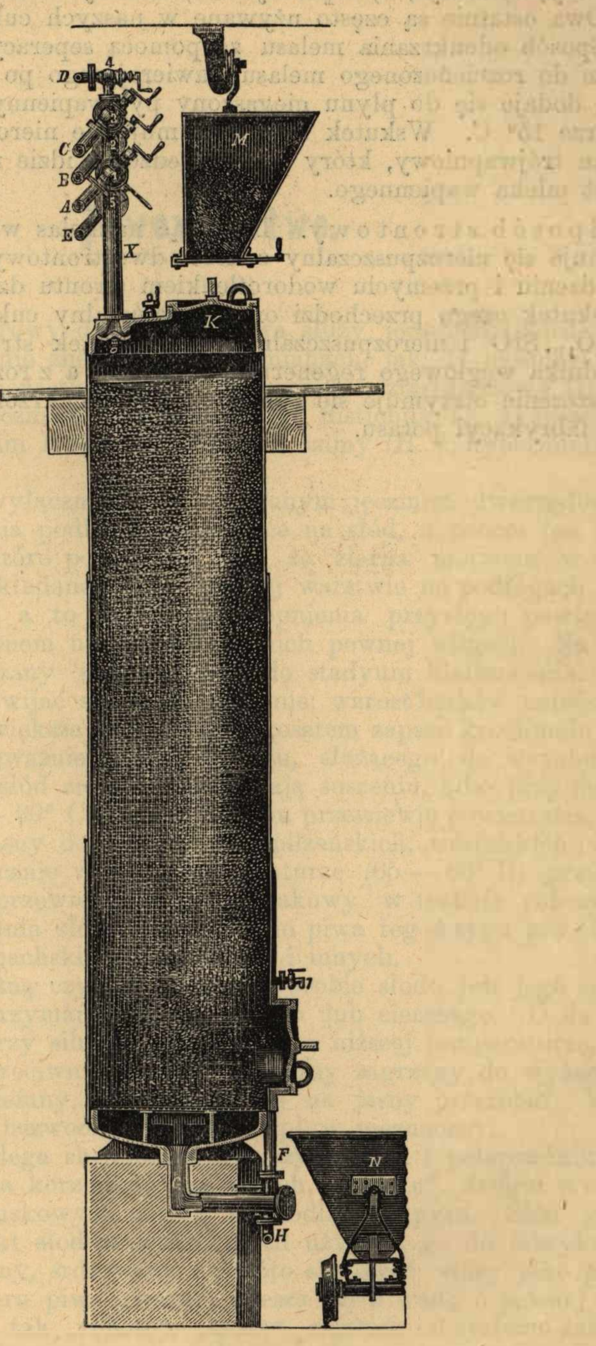
Cukier rafinadowy zawiera 99.9 sacharozy.

II. Przerób Melasu.

Melas zawiera: { 50% cukru.
30% niecukrów.
20% wody.

30% niecukrów składa się z 10% popiołu, które zawierają 5,5% potasu i 20% substancyi organicznych (betaina, kwas asparaginowy, glutaminowy, leucyna, tyrozyna, etc.

Ryc. 174.



Filter kostny.

Melas przerabia się na cukier i spirytus.

Odcukrzanie melasu uskutecznia się za pomocą czterech sposobów: 1) osmozy, 2) elucyi, 3) separacyi i 4) metody strontowej.

Dwa ostatnie są często używane w naszych cukrowniach.

Sposób odcukrzania melasu za pomocą seperacyi Steffena polega na tem, że do rozcieńczonego melasu, zawierającego po rozcieńczeniu 7 — 8% cukru, dodaje się do płynu niegaszony pył wapienny w nadmiarze w temperaturze 15° C. Wskutek tego otrzymuje się nierozpuszczalny w wodzie cukrzan trójwapniowy, który po przecedzeniu idzie na pierwszą saturacyę zamiast mleka wapiennego.

Sposób strontowy. Działając na melas wodorotlenkiem strontu, otrzymuje się nierozpuszczalny cukrzan dwustrontowy $C_{12}H_{22}O_{11} . 2\, SrO$. Po przecedzeniu i przemyciu wodorotlenkiem strontu działa się nań zimną wodą, wskutek czego przechodzi on w rozpuszalny cukrzan jednostrontrowy $C_{12}H_{22}O_{11} . SrO$ i nierozpuszczalny wodorotlenek strontu. Przez działanie bezwodnika węglowego regeneruje się stront, a z roztworu wodnego przez podgęszczenie otrzymuje się cukier. Ługi odcukrzone i bezstrontowe służą do fabrykacyi potasu.

Piwowarstwo.

Za materyał surowy do wyrobu piwa służy jęczmień (Hordeum) we wszystkich powszechnie znanych jego odmianach, jak: 1) jęczmień sześciorzędowy (Hordeum hexastichum L), 2) jęczmień czterorzędowy (H. tetrastichum Keke), 3) jęczmień dwurzędowy (H. distichum L), 4) jęczmień pośredni (H. intermedium Keke), 5) Jęczmień ozimy (H. v. hybernum) i wiele innych odmian.

U nas prawie wyłącznie bywa używanym jęczmień dwurzędowy.

Ziarna jęczmienia podlegają przeróbce na słód, a proces ten nazywa się „słodowaniem", które polega na tem, że ziarna moczone w wodzie, a następnie mokre układane w dość grubej warstwie na podłogach piwnic, „tokach słodowych", a to w celu udostępnienia przystępu powietrza do ziarn, przy jednoczesnem utrzymaniu w nich pewnej wilgoci. Na tokach słodowych doprowadzany jest jęczmień do stadyum kiełkowania. Tylko korzonki roślinne rozwijać się powinny silnie; wzrost listków należy hamować, one bowiem powiększają się głównie kosztem zapasu krochmalu w ziarnie t. j. kosztem najważniejszego produktu, służącego do wyrobu piwa. Wyrośnięte ziarna, „słód zielony", podlegają suszeniu, albo przy możebnie niskiej ciepłocie 48 — 60° C zaś przy silnym przewiewie powietrzem, wtedy otrzymuje się słód jasny do wyrobu piw pilzeńskich, wesfalskich i innych, albo suszy się w znacznie wyższej temperaturze (65 — 80° C) przy odpowiedniej regulacyi przewiewu hamując takowy w trakcie roboty, a to w celu wyprodukowania słodu ciemnego do piwa tegoż typu piw ciężkich: monachijskich, kulmbachskich, angielskich i innych.

Niezmiernie ważną czynnością przy wyrobie słodu jest jego suszenie, od którego zależy otrzymanie słodu jasnego lub ciemnego. O ile pozbawimy słód wilgoci przy silnym przewiewie, a niższej temperaturze, otrzymamy słód jasny, przeciwnie zaś słód wilgotny zagrzany do wyższej temperatury daje słód ciemny, który nieda się na jasny przerobić. Wysoka temperatura na słód bezwodny wywiera wpływ nieznaczny.

Słód suchy podlega skrupulatnemu czyszczeniu i polerowaniu, pierwsze w celu usunięcia korzonków roślinnych, „kwiatu", drugie w celu pozbycia się kończyn łuskowych ziarna i szkodliwego pyłu. Słód gotowy, jako końcowy produkt słodownictwa, przed użyciem go do fabrykacyi piwa, bywa rozdrabniany, śrótowany. „Śróto słodowe" służy jako produkt do sporządzenia zacieru piwa „waru", miesza się z wodą o pewnej temperaturze, a otrzymaną tak „robotę", „kaszę", zależnie od systemu zacierania podgrzewa się w najrozmaitszy sposób i w różnym przeciągu czasu do krańcowej w wyrobie piwa ciepłoty 75° C. W czacie procesu zacierania

następuje działanie fermentu nieustrojowego, zawartego w słodzie, diastazy, na sklajsrtowany krochmal. Pod wpływem tego czynnika krochmal zamienia się na cukier słodowy (maltozę, izomaltozę) i dekstrynę, a te łącznie z cukrem trzcinowym, inwertazą i innymi jeszcze składnikami chemicznymi słodu przechodzą do rozczynu wodnego, zwanego „brzeczką“.

Brzeczka podlega gotowaniu z kwiatem chmielowym, z chmielem. (Humulus Lupulus). Chmiel używany w piwowarstwie, są to nie zapłodnione kwiaty rodzaju żeńskiego dwudomnej rośliny chmielowej. Przez gotowanie z chmielem brzeczka podlega wyjałowieniu, strąceniu niektórych niepożądanych jej składników co określamy wyrażeniem: brzeczka się „łamie“, dalej dobywa z niego środek dezynfekcyjny zabezpieczający ją od bakteryi w następnych procesach chłodzenia i fermentacyi, co wpływa na „trwałość piwa“ i nareszcie otrzymuje charakterystyczny smak gorzkawy i zapach chmielny. Odgotowana „brzeczka chmielowa“, cedzi się przez chmiel „chmieliny“ w naczyniu zwanym koszem chmielowym i podlega chłodzeniu, dawniej na wielkich żelaznych płaskich naczyniach „łodziach“, umieszczonych w miejscach przewiewnych, dziś w browarach postępowych w naczyniach zamkniętych, (zbiorniki żelazne, aparat J. Lengeringa) poprzednio wyjałowionych; w obu wypadkach poza oziębieniem nasyca się brzeczkę także powietrzem, w drugim zaś przez wtłaczanie do niej drogą mechaniczną cedzonego wolnego od zanieczyszczeń powietrza. Brzeczkę chmielową oziębia się przy wyrobie piwa o fermentacyi dolnej do 50° C, zaś przy wyrobie o fermentacyi górnej do 12 lub 15° C. Do oziębionego płynu spiesznie dodać należy drożdży (Saccharomyces cerevisiae), które zamieniają maltozę początkowo w dekstrozę, następnie na alkohol i bezwodnik węglowy.

Przy wyrobie piwa o fermentacyi dolnej utrzymuje się brzeczkę w trakcie fermentacyi w temperaturze od + 5 do 10° C, przy fermentacyi górnej od + 15 do + 25° C.

Dolna fermentacya najczęściej bywa stosowaną w Niemczech, Czechach, Rosyi, Danii; górna zaś w Anglii, rzadko w Niemczech.

U nas w Polsce dawniej powszechnie stosowano fermentacyę górną, przy której otrzymywano tradycyjnie wyborowe piwa zwyczajne marcowe, owsiane i inne, obecnie wskutek zajęcia się wyrobem piwa o fermentacyi górnej przez spekulantów, nie fachowych, obniżono jego wartość pożywną do minimum, a cenę sprzedażną nie do współzawodniczenia, w skutek czego, poważni wytwórcy nie są w stanie go fabrykować, ogół więc konsumentów dobrego piwa zwyczajnego nigdy teraz nie dostaje. Nasz wielki przemysł piwowarski obecny stosuje do wyrobu swego produktu wyłącznie fermentacyę dolną.

Postęp wiedzy z ostatnich lat wprowadził do fermentacyi każdego gatunku piw, zastosowanie specyalnych rodzajów drożdży, nadających temu napojowi ściśle pożądane cechy. Drożdże te hodują się z jednej jedynej komórki drożdżowej oddzielonej od innych, a więc nie posiadają żadnych obcych zanieczyszczeń. Po zadaniu drożdży rozpoczyna się w brzeczce fermentacya „główna“, która trwa przy drożdżach górnych od 20 do 30 godzin, zaś przy drożdżach dolnych 10 do 15 dni. Z chwilą gdy już ukończona fermentacya główna, piwo „zielone“ przelewa się do czystych beczek i poddaje się fermentancyi „powolnej“; ta przebiega przy piwie o górnym fermencie od paru dni do kilku tygodni i w trakcie tego procesu piwo zlewa się do butelek i sprzedaje konsumentom, przy piwie o fermentacyi dolnej proces podobny trwa od 21 dni do 3 i więcej miesięcy. Po-

wolna fermentacya przy użyciu drożdży dolnych odbywa się w ciepłocie nizkiej od 0 do 3° C, a beczki, w których piwo się przechowuje wylane są wewnątrz żywicą piwowarską, otrzymaną z żywicy twardej, kalafonii i oleju żywicznego.

„Odstałe“ handlowe piwo zawiera oprócz wody, alkoholu i bezwodnika węglowego także dekstrynę, maltozę, ciała azotowe (peptony), gorycz chmielową, składniki mineralne, stanowiące po spaleniu piwa jego popiół, glicerynę, kwas bursztynowy, kwas mlekowy, kwas octowy. (Składniki ekstraktu). Oprócz piwa faktycznego, wyrabianego z jęczmienia spotykamy w przemyśle inne napoje, produkowane podobnym lub trochę zmienionym sposobem z rozmaitych materyałów surowych.

Ważniejsze z nich są:

Miód, napój ten znany jest u nas od czasów przedhistorycznych. Brzeczkę do wyrobu miodu pitnego otrzymujemy z mieszaniny wody i patoki, czyli miodu słodkiego, wydzielanej z plastrów przez prasowanie lub jak dzisiaj na wirówce. Zależnie od stosunku patoki do wody otrzymujemy brzeczkę do wyrobu miodów różnych gatunków. Jedna objętość miodu zmieszana z jedną objętością wody daje brzeczkę na „dwojniak;“ jedna objętość miodu dwie wody — trojniak i jedna objętość miodu trzy wody— czwartak. Błędnem było pojęcie, że miód słodki należy zagotować z wodą, dziś dowiedziono, że najlepszy, najbardziej aromatyczny i smaczny miód pitny otrzymujemy przy zagrzewaniu patoki z wodą li tylko do 75° C. Brzeczkę z miodu zadaje się drożdżami jednego gatunku „czysta hodowla“, najlepiej dla dwojniaków drożdże z win węgierskich, dla miodów mieszanych z sokami owocowymi drożdże z win francuskich, włoskich i hiszpańskich. Normalna fermentacya miodu trwa bardzo długo i także bywa główna i powolna. Najlepsze informacye o wyrobie miodów podaje pan Michał Mutniański.[1])

Piwo jałowcowe, oprócz słodu dodają przy wyrobie czarne jagody jałowcowe. Piwo takie posiada charakterystyczny smak i przyjemny zapach. Było ono dawniej w Polsce w wielkiem użyciu.

Białe piwo berlińskie (Berliner Weissbier) wyrabia się ze słodu pszennego z dodatkiem jęczmiennego.

Piwo brunświckie (Braunschweiger Mumme) bardzo gęste, zawiera sporo ekstraktu.

Piwo lipskie (Leipziger Gose), fermentuje w długich butelkach, zawiera wiele kwasu mlekowego i drożdży.

Kwas, napój rosyjski wyrabia się z słodu żytniego, mąki żytniej, chleba, cukru i drożdży.

Sake, piwo japońskie o samorodnej fermentacyi wyrabia się z ryżu.

Pombe, piwo negrów wyrabia się z prosa.

Porter i Alè, piwa angielkie mocne, fermentowane z drożdżami górnemi.

Bock, Salvator, Piwo Marcowe, piwa mocne odfermentowane na drożdżach dolnych.

---

[1]) Jak robić miody zwyczajne i owocowe. Przez M. Mutniańskiego. Warszawa. Druk Józefa Sikorskiego. Warecka Nr. 14. 1895.

Statystyka wyrobu piwa produkcya roku handlowego 1899 — 1900.

	Kraj	Hektolitrów wyprodukowano w roku	Spożycie na jednego mieszkańca
1	Niemcy	71.000.000	125 litrów
2	Anglia	61.000.000	148 "
3	Stany Zjednoczone Ameryki	40.000.000	61 "
4	Austrya	20.000.000	72 "
5	Belgia	14.000.000	213 "
6	Francya	10.000.000	27 "
7	Dania	5.000.000	4 "

Własności i skład chemiczny niektórych gatunków piwa zagranicznego i naszego podaje niniejsza tablica.

	Gatunki piwa	Ciężar właściwy 15° C	Alkoholu % (wagowo)	Ekstraktu %	Dekstryny %
	a) Piwa lżejsze:				
1	Monachijskie oryginalne (Hofbrau)	1.0170	3.70	5.87	—
2	Monachijskie " (Loewenbrau)	1.0180	3.48	6 28	—
3	Norymbergskie " (Tucher)	1.0170	4 24	6.14	—
4	Warszawskie Monachijskie I (1)	1.0182	4.31	6.63	3.40
5	Warszawskie Monachijskie II (2)	1.0181	2.90	5.20	—
6	Warszawskie Bawarskie I (1)	1 0172	3.37	6.00	2.74
7	Warszawskte Bawarskie III Leżak (3)	—	4.00	6.17	—
8	Berlińskie Fridrichsheim	1.0240	4.26	8.02	—
9	Pilzeńskie orygin. (bürgerlch. Brauhaus)	1 0140	2.98	5.23	—
10	Warszawskie Pilzeńskie I (1)	1.0123	3.15	4.65	1.76
11	Warszawskie Pilzeńskie II (2)	1.0129	3.39	4.70	—
12	Warszawskie Pilzeńskie III (3)	—	3.30	3.16	—
	b) Piwa ciężkie eksportowe:				
13	Monachijskie (Salvator)	1.0390	4.10	11.18	4.89
14	Monachijskie (Bock Bier)	1.0320	4 71	10.23	—
15	Angielskie Pale Ale Burton	1.0380	6.34	6.87	—
16	Angielskie Porter Dublon	1.0120	5.07	5.40	1.67
17	Drozdowskie (4) Marcowe	—	6.00	10.42	4.51
	c) Piwo pszenne:				
18	Berlińskie białe	1.0120	2.92	4.62	—

I. Piwo z browaru Towarzystwa Akcyjnego Haberbusch i Schiele w Warszawie.

II. Piwa z browaru Towarzystwa Akcyjnego W. Kijok & Co w Warszawie.

III. Piwa z browaru Karola Machlejda w Warszawie.

(1) Analizy zostały dokonane przez stacyę doświadczalną zgromadzenia piwowarów warszawskich w d. 27/XI 1903, za № 523, 524 i 525.

(2) i (3) Analizy zostały dokonane we własnych fabrycznych pracowniach.

(4) Rozbioru dokonał ś. p. profesor dr. Saare z Berlina w 1901 r.

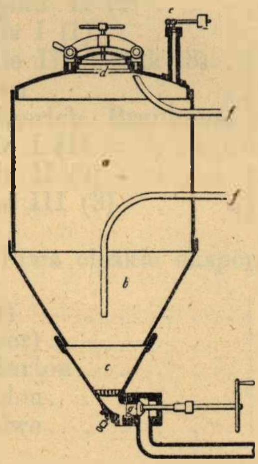
Gorzelnictwo.

Wodny roztwór alkoholu otrzymujemy przez oddestylowanie prześfermentowanego cukru. Przez rektyfikacyę możemy z niego otrzymać prawie czysty alkohol 96%. Za pomocą środków chłonących tylko wodę (wapno palone) można otrzymać z 96% spirytusu alkohol absolutny.

Chemicznie czysty alkohol C_2H_5OH wre, pod ciśnieniem barometrycznem 760 mm. przy 78° C; ciężar właściwy w 0° wynosi 0.806, zaś w 20° C— 0.789; w temperaturze — 90° C zamienia się na ciecz gęstą; w temperaturze — 130° C (np. przy wlaniu do powietrza płynnego) krzepnie, zamieniając się w masę lodowatą.

Za materyały surowe do wyrobu alkoholu służą kartofle, żyto, ryż, kukurydza, owoce, melas i wino. Z pierwszych czterech produktów sporządzają się zaciery, w których pod wpływem dziastazy słodu sklajstrowany krochmal przechodzi w cukier fermentujący; ten podobnie jak cukier owocowy, inwertowany z melasy i naturalny z jagód winnych, pod wpływem komórek drożdżowych górnych zamienia się na alkohol i dwutlenek węgla. Otrzymane z tych produktów płyny alkoholowe różnie w życiu nazywamy jako to: wódka, koniak, arak, rum, śliwowica i t. d.

Ryc. 175.



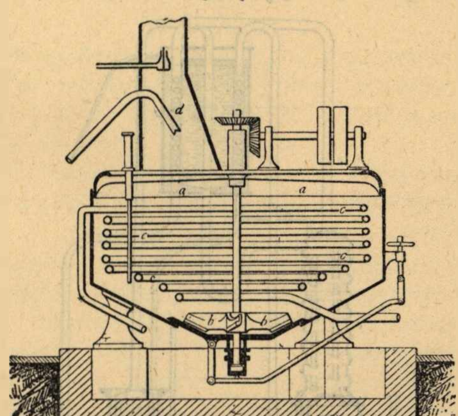
Parnik systemu Henzego: a) cylinder żelazny z stożkowatem zakończeniem b) i wylotem c) zaopatrzonym u dołu w ruszt m, d) właz, e) wentyl bezpieczeństwa, f) rury doprowadzające parę, g) wentyl wylotowy.

Powszechnie przyjęty sposób otrzymywania spirytusu z kartofli odbywa się w następujący sposób:

Kartofle myją się dokładnie w płuczce i za pomocą podnośnika kubełkowego (elewatora) przenoszą się do parnika (w małych gorzelniach bywają parniki drewniane). Po czem kartofle muszą być rozdrobnione w gniotowniku. W większych urządzeniach postępowych parnik żelazny bywa tak urządzony, że ugotowane kartofle pod wpływem wysokiego ciśnienia pary wychodzą z parnika przez ruszt i rurę, i w trakcie zamienione zostają na miazgę kartoflaną; w tym wypadku gniotownik bywa zbytecznym.

Miazga kartoflana przechodzi do kadzi zacierowej (ryc. 176); na sklajstrowany krochmal kartofli działa diastaza dodanego do niej zielonego sło-

Ryc. 176.



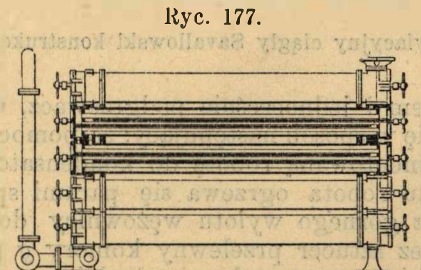
Kadź zacierowa odśrodkowa i chłodnik rurowy do zacieru systemu O. Hentschela a) kadź zacierowa, b) mieszadło, c) chłodnica wężowa miedziana, d) wylot ekshaustora

du po uprzedniem zgnieceniu, zmieleniu; w ciepłocie 60^0 C następuje za cukrzenie zacieru.

Słodki zacier studzi się przy pomocy chłodnika rurowego c.

Gdzie kadź zacierowa urządzoną jest prosto bez chłodnika wewnątrz, tam chłodzenie odbywa się albo na łodziach albo w chłodniku rurowym (ryc. 177). Chłodnik taki systemu Paucksch składa się z rur żelaznych

Ryc. 177.



Chłodnik rurkowy Paukscha.

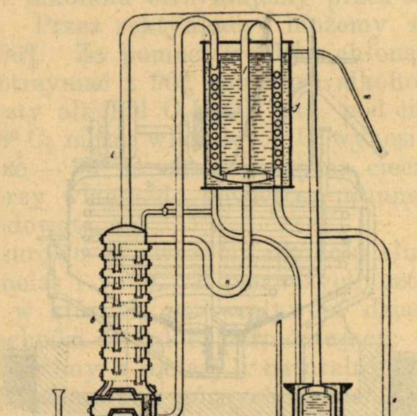
lanych, w których umocowane są rurki mosiężne po 15 w każdej. Zacier płynie przez 15 rurek mosiężnych, zaś w przeciwnym kierunku płynie woda zimna; takich systemów rur bywa w aparacie kilka; ułożone są one jedna nad drugą, komunikując się odpowiednio.

Oziębienie zacieru doprowadza się do 20 lub 30° C; po zadaniu drożdży zlewa się zacier do kadzi fermentacyjnych, utrzymując w nich ciepłotę zacieru jak wyżej.

Od fermentacyi zacier przepompowuje się do aparatu destylacyjnego z deflegmatorem, częściej do aparatu destylacyjnego kolumnowego, ciągłego (ryc 178).

Aparat destylacyjny ciągły systemu Savallowskiego kostrukcyi Boehma: a) kolumna robocza, b) kolumna rektyfikacyjna, c) kondensator, zwa-

Ryc. 178.



Aparat destylacyjny ciągły Savallowski konstrukcyi Boehma.

ny także deflegmatorem i jednocześnie podgrzewacz, d) chłodnica. Robota w aparacie prowadzi się w sposób następujący: za pomocą pompy przez rurę *e* wtłacza się przepefermentowaną robotę do kondensatora *c* w wężownicę *f*, w nim umieszczoną; tu robota ogrzewa się parami spirytusu i już jako ciepła płynie rurą *e* z górnego wylotu wężownicy do górnej komory kolumny roboczej. Przez sztucer przelewny komory *g* przepływa robota do następnej komory i jej sztucera, tak przechodzi przez 12 komór kolumny roboczej i już jako wywar wolny zupełnie od alkoholu dostaje się przez regulator *n* do zbiornika wywaru, *i* rura doprowadzająca parę zwrotną

lub żywą przez rurę pierścieniowatą *o*, zaopatrzoną szeregiem małych otworków. — Para przechodzi przez wszystkie komory kolumny roboczej, potem dostaje się do komór kolumny rektyfikacyjnej, a wzbogacona po drzodze parami alkoholu dostaje się do kondensatora *c* na wężownicę *f*, tu skrapla się na ścianach wężownicy i kondensatora, para zaś alkoholowa za pomocą rury *l* dostaje się do chłodnicy *d*, a z niej odpływa alkohol przez przyrząd odprowadzający spirytus *t*. — Woda oziębiająca ze zbiornika ustawionego nad kondensatorem płynie rurą *s* przez *c* i odpływa rurą *m* — Flegma, luter, czyli mieszanina olejków fuzlowych płynie z dolnej części kondensatora rurą *n* do kolumny rektyfikacyjnej *b*, zasilając pary alkoholowe.

Oddystylowują się alkohol etylowy i jego homologony, powstałe przy robocie normalnej wywar wolny od alkoholu.

Wywar powszechnie bywa stosowanym jako pasza dla inwentarza.

Octownictwo.

Wyrób kwasu octowego (w rozcieńczonych roztworach „ocet“, lub w stężonych „kwas octowy“) odbywa się dwojako: albo 1) przez suchą destylacyę drzewa, albo 2) przez utlenienie alkoholu etylowego, drogą fermentacyi.

Przy suchej destylacyi drzewa otrzymuje się: a) gazy, b) maź drzewną, c) ciecz, w której oprócz kwasu octowego znajduje się wyskok drzewny (alkohol metylowy), aceton i rozmaite olejki.

Ciecz wodnistą zobojętnia się wapnem, lub sodą, poczem oddestylowuje się alkohol metylowy i aceton, pozostałość odparowuje się do suchości, lekko praży, nareszcie rozkłada rozcieńczonym kwasem siarkowym, otrzymuje się siarczan wapnia lub sodu i kwas octowy, który oddestylowuje się, a w celu oczyszczenia go powtarza się tę operacyę kilka razy z dwuchromianem potasu.

Kwas octowy tak otrzymany fabrycznie nosi miano esencyi octowej.

Drugi sposób otrzymania kwasu octowego drogą fermentacyi octowej składa się z następujących operacyi: Kwaszenie pospolite w beczkach lub innych naczyniach i pospieszna fabrykacya octu, obie operacye prowadzone są przy znacznym dostępie powietrza.

Słaby roztwór alkoholu, najlepiej 15% podlega utlenieniu i zamienia się na kwas octowy. Czynnikiem utleniającym jest tlen powietrza, a pośrednikiem w tej czynności drobnoustrój, grzybek Mycoderma aceti, który rozwija się na powierzchni płynów, zawierających alkohol lub też na wiórach przy pospiesznej fabrykacyi octu. Gdy zabraknie alkoholu, grzybek ten utlenia (pali) w dalszym ciągu kwas octowy, zamieniając takowy na kwas węglowy i wodę. Pospieszna fabrykacya octu polega na tem, że rozcieńczony alkohol leje się na ułożone w kadziach wióry bukowe, na powierzchni których znajdują się kultury grzybka, przy czem do kadzi ułatwiony jest dostęp powietrza.

Jeżeli rozczynem alkoholowym służącym za materyał surowy do wyrobu octu będzie wino, piwo lub jabłecznik to po fermentacyi octowej otrzymuje się produkt nazywany octem, a oprócz tego przymiotnikiem zaznacza się jego gatunek; mamy więc w handlu ocet winny, piwny, owocowy. Ocet winien zawierać 3 do 4% kwasu octowego.

Chemicznie czysty kwas octowy CH_3COOH lub $C_2H_4O_2$ jest płynem bezbarwnym o charakterystycznym zapachu, smak którego rozpoznaje się

tylko w rozcieńczonych rozczynach, bowiem stężony działa na błonę i naskórek niszcząco, posiada ciężar właściwy 1.052, krzepnie przy 16^0 C, dając ocet lodowaty, który topi się w 16$^1/_2{}^0$, a wrze w 118^0 C. Z wodą miesza się w każdym stosunku.

Kwas octowy, po za zastosowaniem jako produkt dodawany do pożywienia, ma znaczne zastosowanie w przemyśle; mianowicie jego sole.

Drożdżarstwo.

Poszczególne gałęzie przemysłu fermentacyjnego posługują się w wykonywaniu swych zadań specyalnymi gatunkami fermentów. Dla piwowarstwa, gorzelnictwa, winiarstwa i piekarstwa niezbędnemi są drożdże, każdy jednak z tych przemysłów wymaga innych ściśle określonych, a jak obecnie zbadanych już gatunków drożdży. Dawniej mniemano, że możliwą jest zamiana jednych gatunków drożdży na drugie, dzisiejsza nauka stanowczo pojęcia te odrzuca.

Pierwsze trzy rodzaje przemysłu, przeważnie same sobie hodują drożdże zaczynowe „matki“, z wyjątkiem robót początkowych i stosowania czystych kultur, które nabywają w innych fabrykach lub w specyalnych pracowniach i stacyach doświadczalnych do hodowli drożdży.

Przemysł piekarski, przy stosowaniu przypadkowego fermentu „kwasku“, prowadzi hodowlę własną jak poprzednie gałęzie przemysłu; postępowe jednak sporządzenie produktów piekarstwa, nie tylko bułek i wyrobów cukierniczych lecz także chleba, odbywa się na fermencie drożdżowym, tych jednak piekarstwo samo nie produkuje. Przygotowaniem drożdży dla piekarstwa trudni się osobna gałęź przemysłu, drożdżarstwo inaczej wyrób drożdży prasowanych.

Do niedawna drożdżarstwo było nierozwiniętą lecz okrytą tajemniczością sztuką, obecnie zaś jest przemysłem opartym na mocnych podwalinach naukowych. Drożdże prasowane są z gatunku górnych, posiadają oprócz innych specyalne własności mianowicie: szybko i obficie się mnożą dając wielki plon; ze wszystkich znanych gatunków drożdży, w jednej i tej samej jednostce czasu przefermentują najwięcej cukrów, przez co dają najwięcej bezwodnika węglowego, któren powoduje szybkie podchodzenie ciasta (Triebkraft).

Materyałem surowym do wyrobu drożdży prasowanych jest: żyto, kukurydza, rzadziej gryka i jęczmień, do wszystkich jednak dodawać należy słodu „zielonego“ lub suchego „jasnego“.

Mamy obecnie zasadniczo dwa sposoby fabrykacyi drożdży.

Sposob stary polega na tem, że przyrządza się zacier jak w piwowarstrwie z śróta żytniego lub innych mieszanin, ten nie gotuje się jak w gorzelnictwie lecz zarabia tylko ciepłą wodą, do zacieru dodaje się słód gnieciony lub śroto jego i prowadzi się zacukrzenie w ciepłocie 56 do 60° C. Słodki zacier studzi się do 25 lub $22^1/_2{}^0$ C, zakwasza dodatkiem poprzedniego kwaśnego wywaru lub nawet w niektórych metodach kwasem

siarczanym, stosownie do gatunku materyału surowego i gęstości zacieru. Do tak przyrządzonego zacieru dodaje się drożdży „matkę drożdżową“, osobno sporządzoną i poddaje fermentacyi w kadziach fermentacyjnych identycznych z gorzelniczemi.

W trakcie fermentacyi komórki drożdżowe wypływają na powierzchnię kadzi jako obfita piana, którą, gdy dojrzeje, zbierają, przenosząc do zimnej wody. Trzeba wielkiej wprawy i wiedzy nietylko teoretycznej lecz i praktycnej, aby oznaczyc ściśle dojrzałość piany. Komórki drożdżowe winny być w stadyum tylko dojrzałości lecz nie przejrzałe.

Za wcześnie zebrana piana daje drożdże nie trwałe, o małej sile wzrostu, lecz i zapóźno zebrane drożdże są słabe i plon ich znacznie mniejszy. Po wymieszaniu drożdży z wodą zimną cedzi się je przez sita i pozostawia do ostania, następnie zlewa się wodę prawie przezroczystą, drożdże zaś pozostałe prasuje maszynowo w płytki, obwija się w papier pargaminowy i w takiej formie daje do handlu. Dobre drożdże dają 250 do 300 centymetrów sześciennych bezwodnika węglowego w aparacie Hayducka,[1]) wody w drożdżach prasowanych zawiera się 75%.

Celem obniżenia ceny drożdży dodają krochmalu kartoflanego, pozorując to, łatwym wysuszeniem i utrwaleniem drożdży prasowanych. W Anglii piekarze drożdży zaprawionych krochmalem nie kupują. Wydajność drożdży (plon), przy tej metodzie stanowi 13% zużytego do wyrobu śróta. Odfermentowany zacier, jako zawierający alkohol podlega destylacyi identycznie jak w gorzelnictwie. Koniecznością jest nietylko przemysłową lecz nieraz prawną połączenie drożdżarni z gorzelnią.

Cały proces wyrobu tym sposobem prowadzony rozpada się na następujące działy:

1) Oczyszczenie i rozdrobnienie materyałów surowych, które powinny być bardzo czyste i zdrowe z ziarna nieuszkodzonego.

2) Zacieranie.

3) Chłodzenie zacieru głównego.

4) Sporządzenie zacieru małego na matkę drożdżową.

5) Zmieszanie zacieru głównego z wywarem kwaśnym i matką drożdżową, celem sporządzenia stosownego zacieru do fermentacyi.

6) Zbieranie drożdży z powierzchni fermentującego zacieru.

7) Oczyszczanie drożdży przez przesianie i wymycie.

8) Prasowanie i formowanie drożdży w płytki handlowe.

Cały proces kończą roboty dodatkowe. Oddestylowanie alkoholu z zacieru drożdżowego i odstanie i ochłodzenie wywaru, potrzebnego potem do zakwaszenia zacieru głównego.

Dziś częściej jest używaną druga metoda fabrykacyi nowa inaczej powietrzną zwana.

Przebieg procesu jest znacznie prostszy i prędszy. Dobiera sięześrótowane materyały surowe podług z góry określonego programu i z tego sporządza się zacier, z którego oddziela się brzeczkę przezroczystą albo sposobem identycznym na kadzi filtracyjnej jak w piwowarstwie, lub też cały zacier cedzi się przez filtry, błotniarki używane w cukrownictwie, i otrzymany rozczyn „brzeczkę“ zlewa się do wysokiej kadzi, rozmiary

---

[1]) Handbuch der Presshefefabrikation von Otto Durst. Strona 323 lub Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gaerungsgewerben von prof. dr. Paul Lindner, Berlin, 1898. Strona 168.

której tak są ustosunkowane, że na 100 litrów brzeczki bierze się objętość kadzi 150 do 175 litrów. Stosunek zaś średnicy kadzi do jej wysokości jest jak 2:3. Od dna naczynia prawie do $^2/_3$ wysokości brzeczki umieszcza się w kadzi chłodnik rurowy miedziany 5 cm. Nad dnem kadzi umieszczane są rury powietrzne rozgałęzione z otworami jednomilimetrowemi, umieszczonemi w stronę dna i ku bokom naczynia. Czystą brzeczkę, ostudzoną do 25 lub 24° na aparacie studzącym otwartym zlewa się do wyż wspomnianej kadzi fermentacyjnej, zadaje drożdże wpuszcza przez nią strumień powietrza cedzonego za pomocą odpowiedniej pompy. Wskutek fermentacyi temperatura brzeczki podnosi się do 28 lub 30° C; reguluje się ją za pomocą chłodnicy, znajdującej się w kadzi. Fermentacya trwa 7 do 20 godzin, ostatniemi czasy znacznie zredukowano przebieg fermentacyi. Brzeczka odfermentowuje do 0.2% Ballinga. Po ukończeniu fermentacyi oziębia się zawartość kadzi i przy 15 do 17° zlewa się do zbiornika drożdżowego. Po odstaniu zlewa się brzeczkę odfermentowaną. Drożdże zaś myje się, prasuje, nadając im formę handlową. Wydajność drożdży przy tej metodzie fabrykacyi wynosi 30% zużytego do zacieru śrótu.

Cały proces tą metodą przeprowadzony da się podzielić na poszczególne operacye:

1) Rozdrobnienie materyałów surowych.
2) Sporządzanie zacieru.
3) Oddzielenie czystej przezroczystej brzeczki od gąszczu zacierowego.
4) Oziębienie czystej brzeczki.
5) Zadanie drożdży do brzeczki chłodnej.
6) Wietrzenie i fermentowanie brzeczki.
7) Odstawanie drożdży.
8) Mycie drożdży.
9) Prasowanie drożdży celem odwodnienia i nadania im handlowej formy.

Tu, podobnie jak w metodzie pierwszej — starej, roboty końcowe polegają na oddestylowaniu brzeczki przefermentowanej, ostudzeniu i zakwaszeniu rzadkiego wywaru.

L i t e r a t u r a. Literatura nasza o przemyśle fermentacyjnym jest ubogą. Najnowsze utwory na ten temat spotykamy w Encyklopedyi Rolniczej, wydanej w Warszawie w 1898 r., artykuły: Fermenty i fermentacye, Piwowarstwo, Gorzelnictwo, Miód, Miodosytnictwo, Wina owocowe, Mleczarstwo, Serowarstwo, Maślarstwo, Piekarstwo, Drożdże, Octownictwo.

Nowsze oryginalne dzieła są:

K. K u j a w s k i. Rady praktyczne dla piwowarów. Warszawa. 1902.— Fr. T u r k o w s k i. Gorzelnictwo. Warszawa. 1900.—Z. J a b ł r z y k o w s k i. Wyrób win z jagód i owoców. Lwów. 1901. — Dr. S t. S e r k o w s k i. Mleko i mleczarstwo. Warszawa. 1907. — Z. C h m i e l e w s k i. Podręcznik Techniki mleczarskiej. Lwów. 1908. — C h r z ą s z c z T. Wina owocowe. Podr. dla Szk. Roln. i Praktyk. Kraków, Warszawa. 1907. — C h r z ą s z c z T. i S o k o ł o w s k i J a n. Badania w gorzelnictwie. Podr. dla właśc. gorzelń, gorzelników, etc. Lwów. 1907.

Dział piwowarstwa, gorzelnictwa, octownictwa i droźdżarstwa wyczerpująco jest opracowany w literaturze niemieckiej:

K. J. L i n t n e r. Handbuch der ladwirtschaftlichen Gewerbe. 1893.

Berlin. — I. E. Thaussing. Malzbereitung und Bierfabrikation. 1898 Leipzig. — Dr. Max Maercker. Handbuch der Spiritusfabrikation Achte vollstaendig neu bearbeitete Auflage herausgebeben von dr. Max Delbrueck. 1903. Berlin. — Otto Durst. Handbuch der Presshefefabribation. Berlin. — I. Koenig. Chemische Zusammensetrung der menschlichen Nahrungs und Genussmittel. 1803. Berlin. — Prof. dr. Wilhelm Windisch. Das chemische Laboratorium des Brauers. Anleitung zur chemisch-technischen Betriebskontrolle fuer Studierende und Praktiker. 6 wydanie. Berlin. 1907 r.

Literatura angielska posiada pomnikowe dzieło o fermentacyi piwa, które zostało przetłómaczone na język niemiecki:

Moritz und Morris. Handbuch der Brauwissenschaft, przełożył dr· W. Windisch. 1893. Berlin.

Papiernictwo.

Pod nazwą papieru pojmujemy wyrób, w postaci różnej wielkości i grubości arkuszy z włókien roślinnych, splątanych pomiędzy sobą. Odpowiednio obrobione i przygotowane włókna, zawiesza się w znacznej ilości wody i wylewa na ruchome płótno metaliczne, na którem włókienka, wskutek utraty wody, splątają się ze sobą na podobieństwo tkaniny i tworzą papier.

Chińczycy, którzy są wynalazcami papieru (106 rok przed Chrystusem) i byli jego najstarszymi fabrykantami, używali do wyrobu papieru włókien z różnych roślin, jako to: bambusu (Bambusa), rośliny japońskiej Kaapsi (Maulbeerbaum) i bawełny (Gossypium L). Kunszt wyrobu papieru rozszerzył się wkrótce na kraje sąsiedujące z Chinami, jak Japonia, Korea, Tybet i Buchara, a w stolicy tej ostatniej Samarkandzie urządzone były odpowiednie fabryki do wyrobu papieru z bawełny. Arabowie po zawojowaniu Samarkandy posiedli znajomość tego kunsztu, a jako władcy krajów, położonych w trzech częściach świata przenieśli tę znajomość do wszystkich podległych im krain, a więc i do Europy południowej, mianowicie do Hiszpanii, Francyi południowej (hrabstwo Narbonne), do Sardynii, wysp Balearskich i Włoch południowych.

Przygotowanie do wyrobu papieru miazgi papierowej, składającej się z włókien odpowiednio obrobionych roślin odbywało się za pomocą różnego rodzaju stęp i młotów, pod uderzeniami których tkanki roślinne rozdzielały się na włókna. Najłatwiej miazgę taką otrzymywano z bawełny posiadającej włókna prawie gotowe do wyrobu papieru; bawełna jednak rośnie tylko w krajach połodniowych, do wyrobu więc papieru w krajach Europy środkowej i północnej trzeba ją było sprowadzać, co przedstawiało w rozwoju tego przemysłu znaczną trudność i podrażało wytwórczość papieru. Trudność tę jednak usunięto przez zastosowanie miejscowych roślin włóknistych: lnu i konopi, a także przez posiłkowanie się zużytemi już tkaninami z włókien roślinnych (szmaty, gałgany).

Przemysł papierniczy rozwinął się w XV wieku we Francyi, Anglii, a szczególniej w Holandyi, gdzie zbudowano przyrządy do przygotowania miazgi papierowej, dotąd prawie bez zmiany w budowie używane i noszące od swej miejscowości nazwę holendra.

Do początku XIX wieku papier był wyrabiany wyłącznie sposobem ręcznym, przy pomocy form, na których odlewano arkusze, wskutek czego wielkość arkuszy była ograniczona

Z chwilą wybudowania maszyny ciągłej (Louis Robert 1804 r.) wyrabiającej bardzo szerokie wstęgi o znacznej długości (papier rotacyjny)

rozwój przemysłu papierniczego przybrał szersze rozmiary, do czego bardzo wiele przyczyniło się zastosowanie kleju roślinnego, żywicznego (Illig z Erbach w Odenwald 1806 r.) do zaklejenia miazgi papierowej.

Z rozwojem przemysłu papierniczego zapotrzebowanie na gałgany, szmaty, powiększyło się więcej od podaży, wskutek czego zaczęto poszukiwać materyałów roślinnych zastępczych i zatrzymano się głównie na słomie i drzewie.

Ze słomy już na początku XIX stulecia (1801 patent francuzki Seguin) otrzymano włókna, które częściowo zastępują włókna lniane; z drzewa zaś wytworzyć się dadzą dwojakiego rodzaju włókna: 1) przez mechaniczne oddzielanie włókien drzewnych za pomocą szlifowania dostajemy masę drzewną (wynalazca Gottfried Keller z Hainichen w Saksonii w roku 1845 i maszyny do tego celu zbudowane H. Völter z Heidenheimu w r. 1846); 2) przez oddzielenie i oczyszczenie włókien drzewnych za pomocą środków chemicznych dostajemy błonnik, celulozę, (początek fabrykacyi 1828 rok; na wielką skalę rozpoczęto wyrób celulozy w 1864 r. w fabrykach Manpink-Wood-Pulp-Works-Company pod Filadelfią i w 1868 r. w fabr. Gloucestershire-Paper-Company w Cone-Mils pod Lydney w Anglii); włókna celulozowe są prawie równoznaczne włóknom lnianym i bawełnianym. Zależnie od środków chemicznych, użytych do otrzymania celulozy rozróżniamy: celulozę sodową (pierwsze patenty z 1854 r. wzięli Ch. Watt i H. Burgess, Sindaire, Tissie de Motay, Ugerer) lub celulozę siarczynową (Mitscherlich 1874, Ritter-Kellner 1878-9 r.)

Z pośród innych roślin, których włókna starano się zastosować do wyrobu papieru godną uwagi jest Esparto albo Alfa (Stipa albo Macrochloa tenacissima) dziko rosnąca w olbrzymich ilościach w Algierze i na płaskowzgórzach Hiszpanii; dzięki znakomitym własnościom swych włókien roślina ta była już od 1860 roku używana, szczególniej w Angllii, do wyrobu papieru.

S z m a t y. Używane są przeważnie szmaty lniane, konopne i bawełniane. W handlu dzieli się je na kilka gatunków, zależnie od ich białości, czystości i grubości włókna, a mianowicie: 1) lniane, na białe płótno, półbiałe, szare, niebieskie, workowe; 2) bawełniane, na biały perkal, kolorowy i ciemny i 3) konopne: na powrozy, liny konopne, postronki i t. p.

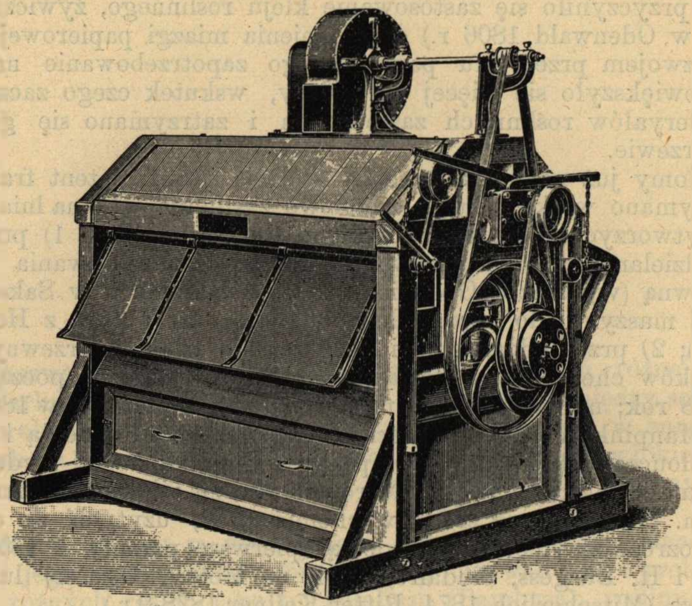
W papierniach, gdzie szmaty poddawane są działaniu sybstancyi chemicznych, należy je rozgatunkowywać na daleko większą ilość grup (do 30 i więcej, przyczem zwróconą być musi uwaga na czystość i barwę szmat, na odporność ich włókien, grubość nitki i t. p.; czynność ta nazywa się sortowaniem szmat.

Przed sortowaniem szmaty powinny być oczyszczone od piasku, kurzu, drobnych kamyczków i t. p. Oczyszczanie to odbywa się w przyrządach, w których szmaty wskutek szybkiego obracania się uderzają o twarde przedmioty, uwalniają się od powyżej wymienionych zanieczyszczeń. Przyrządy takie zbudowane pierwotnie w Ameryce, nazywają się t r z e p a c z a m i.

Odważona ilość szmat wpuszcza się do skrzyni przez otwór boczny, po którego zamknięciu, wał puszcza się w ruch; szmaty porwane przez zęby na wale, ocierają się podczas ruchu o zęby belki i oczyszczają się; grubsze i cięższe części spadają na dno skrzyni przez otwory w blasze, a lżejszy kurz, piasek i części drobne włókien, unoszone do góry, wyciąga wentylator.

Przyrząd poniższy ulepszony został przez fabrykanta maszyn Voith

Ryc. 179.



Trzepacz. — Skrzynia drewniana z wałem wewnątrz; na wale umieszczono są cztery rzędy płaskich zębów: do belki nad wałkiem przymocowano szereg podobnych zębów, tak jednakże, aby zęby na wale mogły pomiędzy niemi swobodnie przechodzić w czasie obrotu wału. Pod wałem na całej jego długości umieszczona jest dziurkowana blacha żelazna, wygięta cylindrycznie. Na wierzchu skrzyni umocowany jest wentylator.

z Heidenheimu, który wykonał go w całości z żelaza zamiast z drzewa i powiększył jego wydajność, wprowadzając zamiast jednego długiego wała trzy krótkie, zaopatrzone w takie same zęby.

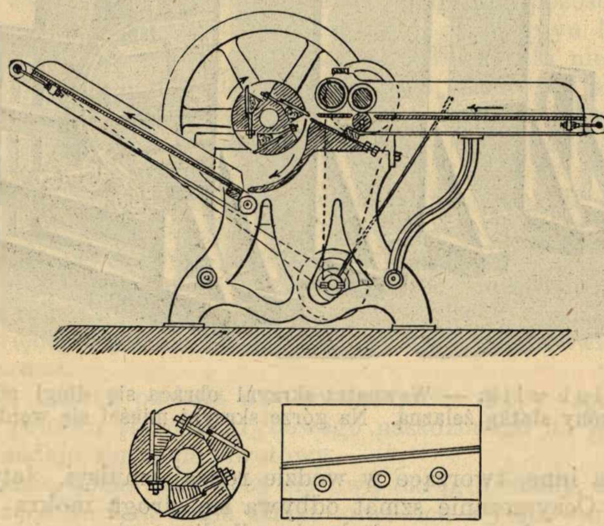
Straty wskutek trzepania szmat powstające wynoszą od 3—5%, mianowicie szmaty czyste tracą 3%, brudne 4 — 5%, około $^3/_4$ pada na zanieazyszczenia obce, a $^1/_4$ strat na włókna szmat.

Szmaty oprócz mechanicznie przyczepionych zanieczyszczeń, dających się usunąć za pomocą trzepania, mogą być jeszcze zabrudzone przez oleje, tłuszcze, żywice, klej, krochmal, smołę i t. p., lub w skutek różnych operacyi, jak farbowanie, drukowanie, posiadać różne barwy, albo wreszcie zawierać części składowe włókien, jak inkrustacyjne, lignin i t. p.; wszystkie te zanieczyszczenia dadzą się usunąć za pomocą procesów chemicznych. Aby zaś używane w tym celu roztwory miały swobodny dostęp do szmat, że ostatnie muszą posiadać jednakowe mniej więcej wymiary i dlatego trzeba je uprzednio krajać na t. zw. rębakach na kwadratowe kawałki szerokości i długości około 30 mm dla mocnych szmat a około 50 mm— dla słabych.

Buduje się rębaki 3-ch typów: 1) noże są umieszczone na jednej płaszczyźnie, która może być puszczona w ruch koło swej osi lub też na walcu, mającym ruch około osi poziomej; w jednym i w drugim przypadku noże przebiegają tuż obok noża umocowanego w skrzynce na stałe i kraje narzucane do skrzynki szmaty; 2) na dwóch wałach poziomych, obraca-

nych za pomocą kół zębatych czołowych, umocowane są noże okrągłe mające około 300 mm średnicy i 40 mm grubości; noże powyższe krają powierzchniami bocznemi. Na każdy wał nasadza się po kilka noży, każdy nóż jednego wała dotyka się brzegiem z nożem odpowiedniego dolnego wała, tworząc tym sposobem nożyce cyrkularne. Zależnie od wielkości kawałków, na jakie mają być pokrajane szmaty, zmienia się długość pomiędzy nożycami na jednym wale; 3) noże w rębakach tego typu są to topory poruszane za pomocą przekładni w górę i na dół i tym sposobem rąbiące szmaty.

Ryc. 180.



Rębak.

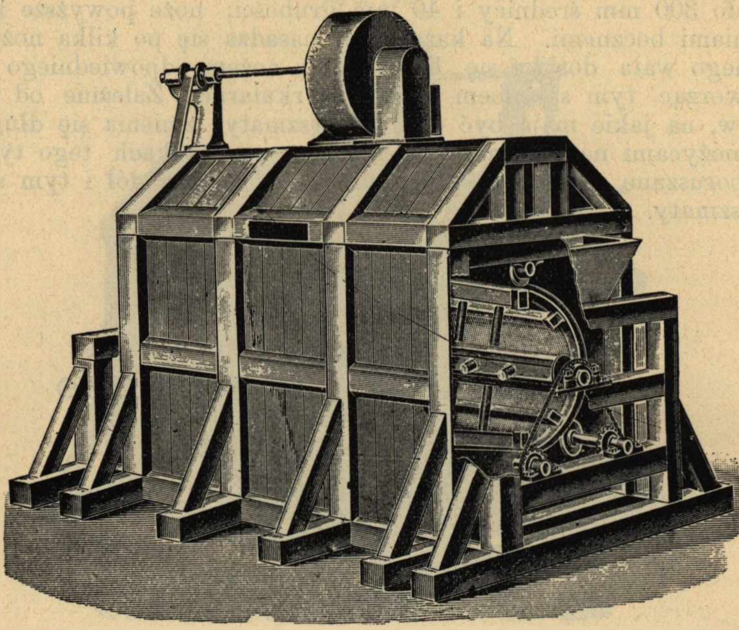
Rycina 180 przedstawia rębak pierwszego typu. Rębaki powyższe po jednorazowem przepuszczeniu przez nie szmat krają je na podłużne paski, które trzeba drugi raz przepuścić, ażeby otrzymać szmaty żądanych wymiarów.

Po krajaniu szmaty jeszcze raz oczyszczają się z kurzu w tak zwanych odsiewaczach albo wilkach. Szmaty wpuszczane w jednym końcu bębna i w skutek jego obrotu podrzucane i przesuwane do drugiego końca, tracą kurz i pył, który przelatuje przez siatkę i zostaje odciągany przez wentylator. Używają także do tego celu przyrządy w rodzaju trzepaczy tylko daleko lżej zbudowane.

Wszystkie powyższe operacye ze szmatami powodują straty od 6 — 20% zależnie od gatunku, stopnia czystości i mocy szmat.

W celu usunięcia znajdujących się w szmatach zanieczyszczeń, przylepionych do włókien lub też z niemi chemicznie połączonych, musimy użyć środków, któreby powyższe zanieczyszczenia rozpuściły lub też zamieniły na rozpuszczalne, łatwe do usunięcia. Zanieczyszczenia powyższe bywają w wodzie rozpuszczalne lub też nierozpuszczalne; ponieważ tych ostatnich znajduje się daleko więcej, więc na oba rodzaje trzeba działać jednakowo, dodając środki, któreby zanieczyszczenie przez ich rozkład zamieniały na rozpuszczalne w wodzie, lub wreszcie na takie, któreby się

Ryc. 181.



Odsiewacz lub wilk. — Wewnątrz skrzyni obraca się długi stożkowaty bęben, otoczony siatką żelazną. Na górze skrzyni mieści się wentylator.

zamieniały na inne, tworzące w wodzie rodzaj emulsyi, łatwo oddzielanej i usuwanej. Oczyszczanie szmat odbywa się drogą mokrą przez gotowanie ich w gorących roztworach ługów alkalicznych, a mianowicie sodowego, mleka wapiennego lub sody.

Gotowanie szmat ze słabym ługiem odbywa się w żelaznych naczyniach zamkniętych, pod ciśnieniem od 3-ch do 5-ciu atmosfer (ług 48% w temperaturze 220° C działa szkodliwie na włókna szmaciane). Ilość ługu, używanego do gotowania szmat i czas potrzebny do wykonania tej czynności zależne są od rodzaju szmat, grubości włókna i stopnia ich czystości.

Węglan sodu w ogóle nie rozkłada tłuszczów, ale łącząc się z wolnymi kwasami tłuszczowymi, tworzy mydła sodowe, które w nadmiarze sody rozpuszczają się, a substancye tłuszczowe zamieniają się na emulsyę, dającą się łatwo oddzielić za pomocą systematycznego odmywania.

Węglan sodu działa na włókna bardzo wolno nie niszcząc włóknika i dlatego używa się go do gotowania bardzo białych lub też silnie zużytych szmat.

Soda żrąca jest najsilniejszym środkiem, używanym do gotowania szmat, zmydla ona tłuszcze, żywice i t. p., rozkłada substancye inkrustacyjne, niszczy barwy włókien i włókna zwierzęce, jak wełnę, jedwab i t. p. Przeważnie używa się jej do gotowania szmat grubych i brudnych, jakoteż lin smolnych i tłustych sznurów.

Wapno palone używane do ługowania szmat powinno być wolne od zanieczyszczeń. W papierniach dla przygotowania ługu wapiennego gasi się je za pomocą znacznej ilości wody, zamieniając na mleko wapienne,

które przypuszcza się dla dokładnego oczyszczenia od piasku i drobnych kamyków przez gęste sita cylindryczne.

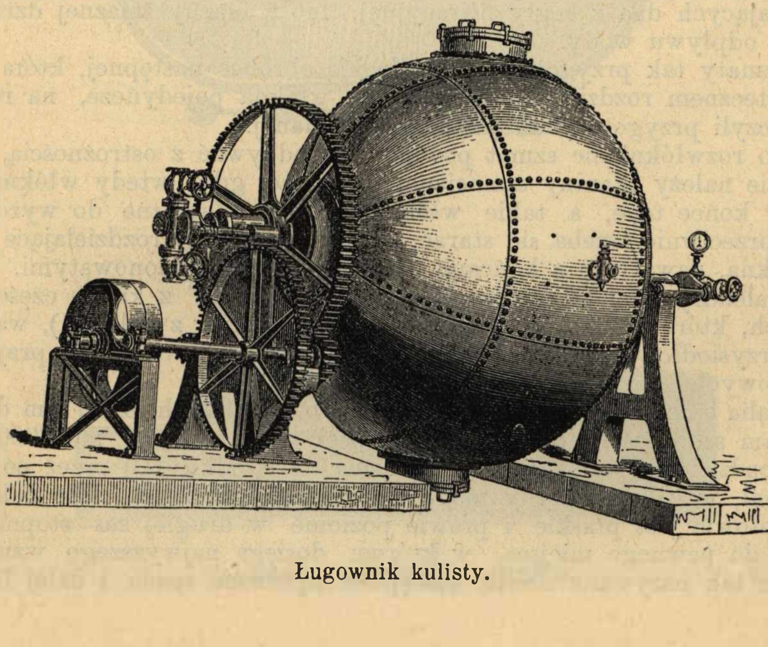
Ponieważ gotowanie albo ługowanie szmat odbywa się w stosunkowo wysokiej temperaturze, osiąganej przez wpuszczanie pary do ługu, więc przyrządy, w których się powyższa czynność odbywa, muszą być szczelnie zamknięte i wykonane z materyału odpornego na wysoką temperaturę, na wysokie ciśnienie i płyny żrące. Przyrządy te obecnie wykonowa się z blachy żelaznej lub stalowej i nadaje się im postać cylindryczną lub kulistą jako najodpowiedniejszą na ciśnienia wewnątrz wywierane. Ługowniki takie zależnie od swego procesu gotowania bywają dwóch rodzajów: 1) przyrząd i zawarty w nim materyał do ługowania pozostają przez cały czas trwania czynności w stanie nieruchomym, za to płyn ługujący, podlega ciągłej cyrkulacyi — są to tak nazwane ługowniki nieruchome, stojące lub leżące, których obecnie do gotowania szmat już się nie używa; 2) przyrządy formy cylindrycznej lub kulistej wraz z zawartym w nich materyałem do ługowania obracają się wolno (3 do 7 razy na minutę) około osi poziomej.

Przyrządy te noszą nazwę ługowników rotacyjnych i w ostatnich czasach nadają im wyłącznie postać kulistą, która oprócz lepszej odporności na ciśnienie przedstawia jeszcze wiele dogodności, jak łatwiejsze ładowanie i wyładowanie szmat, oraz zupełniejsze mieszanie szmat podczas ługowania. Rycina 182 wyobraża ługownik kulisty; wymiary ich bywają rozmaite, najwięcej używane są 3 metrowej średnicy i zawierają od 1500 do 2000 kg. szmat.

Ługownik kulisty posiada dwa mocne puste czopy spoczywające na łożyskach, za pomocą złożenia trybowego nasadzonego na jeden z czopów ługownikowi nadaje się ruch obrotowy.

Na obwodzie kotła umieszcza się dwa okrągłe włazy, zamykane hermetycznie służące do ładowania szmat oraz ich wyładowania. Przez je-

Ryc. 182.



Ługownik kulisty.

den z czopów wpuszcza się parę, drugi natomiast zaopatrony jest w rurę, zamkniętą przez dwa wentyle: jeden połączony jest z naczyniem zawierającem ług sodowy, lub mleko wapienne, które w miarę potrzeby tędy wlewa się do ługownika; drugi wentyl służy do wypuszczenia zużytego ługu. Czas trwania czynności ługowania szmat zależny jest od stopnia czystości, cienkości i stanu włókien szmacianych; czystsze szmaty ługują się krócej (4 godziny), grube zaś i brudne — dłużej (10 do 12 godzin). Średnia temperatura ługowania jest 135° C, co odpowiada 3 atmosferom ciśnienia. Ilość potrzebnego ługu także jest zależną od jakości szmat i waha się od 4% dla szmat czyściejszych i dochodzi do 10 — 12% dla grubszych i brudniejszych.

Następną czynnośaią po ługowaniu jest usunięcie utworzonych związków przez systematyczne płókanie ze znaczną ilością wody.

Początkowo płókanie odbywało się w samych ługownikach, w których korzystano z pozostałego ciepła; później jednak zaniechano tej czynności. Do zaniechania skłoniły przyczyny nestępujące: 1) strata czasu z powodu zajęcia ługowników dodatkową czynnością i 2) nieodpowiedniość tych przyrządów do płókania; szmaty bowiem znajdujące się w kotle, tworzą rodzaj gęstego filtra, zatrzymującego większą część zanieczyszczeń mechanicznych i nierozpuszczalne zmydłone cząstki emulsyi. Płókanie wyługowanych szmat odbywa się w holendrach (młynach) półmasowych (przyrządach rozdzielających je na włókna), albo też w holendrach pralnych, mających w urządzeniu wiele podobieństwa do holendrów półmasowych. Pranie w powyższych przyrządach powinno się odbywać z wszelką ostrożnością, ażeby nie było straty włókien, pomimo ciągłego odnawiania wody. Osiąga się to w ten sposób, że szmaty poruszają się wodzie w jednym kierunku i spotykają się z czystą wodą, która zanieczyszczenia rozpuszcza, rozcieńcza i usuwa je przęchodząc przez sita płaskie lub cylindryczne.

Holendry pralne posiadają na dnie otwory spustowe, połączone zwykle z rurami spustowemi, przez które szmaty wyprane spuszcza się do dołów, mających dna z cegły filtracyjnej, lub z blachy żelaznej dziurkowanej dla odpływu wody.

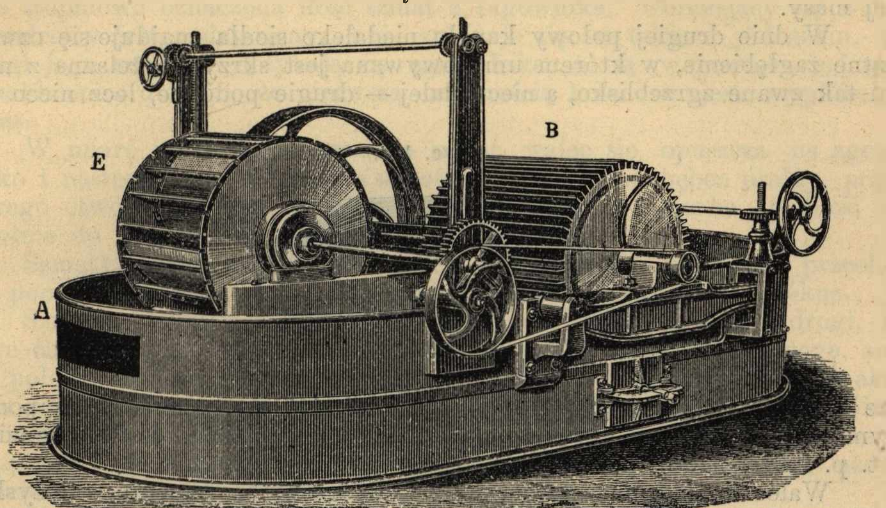
Szmaty tak przygotowane podlegają obróbce następnej, która polega na ostatecznem rozdzieleniu tkaniny na włókna pojedyńcze, na rozwłóknieniu czyli przygotowaniu półmasy szmacianej.

To rozwłóknianie szmat powinno się odbywać z ostrożnością, mianowicie nie należy tkaniny szmacianej przecinać, gdyż wtedy włókna posiadałyby końce tępe, a takie włókna byłyby niezdatne do wyrobu papieru, przeciwnie trzeba się starać, ażeby przyrządy rozdzielające szmaty na włókna, dawały je z końcami zaostrzonymi, wrzecionowatymi.

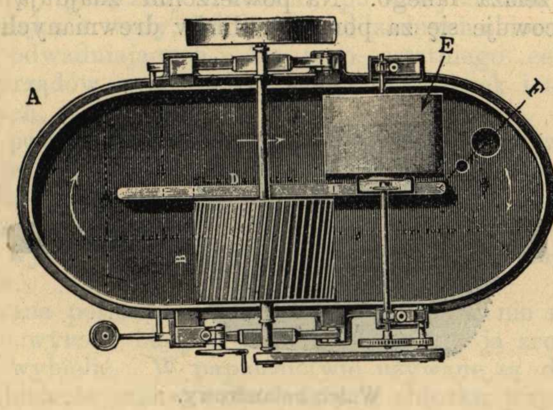
Halendry albo młyny papiernicze składają się z kilku części organicznych, które poniżej są widoczne, a mianowicie: z balii (A), walca (B), noży przysiodłowych (zgrzebliska C), bębnów pralnych (E) i przyrządów dodatkowych.

Balia holendrowa jest to kadź żelazna o wymiarach: 4150 mm długości, 2750 mm szerokości i 850 mm głębokości; zawartość jej ma 3000 litrów. Balia rozdzielona jest ścianką podłużną w środku (D) przez co tworzy się kanał, w którym płyny mogą się posuwać dookoła. Dno balii w jednej połowie jest płaskie i prawie poziome w drugiej zaś stopniowo się wznosi do pewnego miejsca, w którem dosięga najwyższego wzniesienia, tworząc tak nazywane siodło, następnie raptownie spada i dalej łączy się

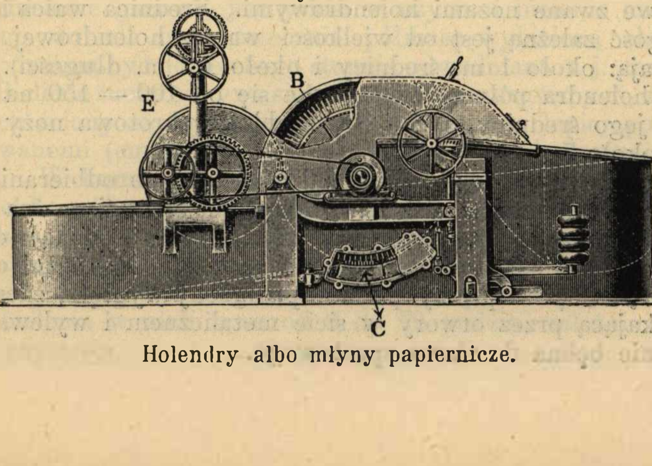
Ryc. 183.



Ryc. 184.



Ryc. 185.

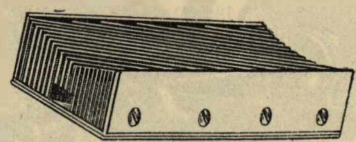


Holendry albo młyny papiernicze.

już łagodnie z dnem pierwszej połowy kanału. Dno płaskie wanny posiada otwór okrągły (F), zakrywany denkiem do wypuszczania przygotowanej masy.

W dnie drugiej połowy kanału niedaleko siodła znajduje się czworokątne zagłębienie, w którem umocowywana jest skrzynka żelazna z nożami tak zwane zgrzeblisko, a nieco dalej — drugie podobne, lecz nieco węż-

Ryc. 186.

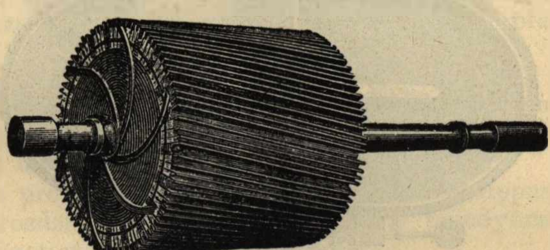


Zgrzeblisko.

sze zagłębienie, przykryte grubą siatką, lub też blachą żelazną, z podłużnym wązkim otworem; służy ono do zbierania piasku, haftek, guzików i t. p. i nosi nazwę piasecznika.

Walec holendrowy składa się z cylindra umocowanego w łożyskach ruchomych, za pomocą których można walec podnosić lub opuszczać, czyli oddalać lub zbliżać do zgrzebliska pod nim umieszczonego w wannie holendrowej. Walec holendrowy zrobiony jest z kloca dębowego, lub też jak obecnie z żelaza lanego. Na powierzchni znajdują się zagłębienia, w których umocowuje się za pomocą klinów drewnianych płyty stalowe

Ryc. 187.



Walec holendrowy.

lub bronzowe zwane nożami holendrowymi. Średnica walca holendrowego i jego długość zależną jest od wielkości wanny holendrowej (średnie wymiary bywają: około 1 m. średnicy i około 1,2 m. długości). Ilość obrotów walca holendra półmasowego waha się od 100 — 150 na minutę i jest zależną od jego średnicy, tak ażeby szybkość obrotowa noży na powierzchni była około 7 m. na sekundę.

Bębny pralne (E) są to przyrządy, służące do odbierania i usuwania wody brudnej z holendra. Są to cylindry puste, mające dna z blachy lub drzewa, a powierzchnię cylindryczną z blachy miedzianej dziurkowanej, na którą nadziewa się metaliczne sito z bardzo delikatnymi otworami.

Wewnątrz bęben pralny posiada przegrody wygięte, zaczerpujące wodę, przesiąkającą przez otwory w sicie metalicznem i wylewające ją przez otwór w dnie bębna do zlewu spustowego.

Rozwłóknianie szmat w holendrze półmasowym odbywa się w sposób następujący: wannę napełnia się do połowy czystą wodą następnie wsypuje stopniowo oznaczoną ilość szmat z ługownika. Obracający się walec holendrowy jest podniesiony, t. j. znajduje się w takiem położeniu, że brzegi jego noży nie dotykają się zgrzebliska, a są w pewnem od niego oddaleniu, dlatego, że pierwszą czynnością holendra jest wypłókanie szmat.

W miarę postępu oczyszczania szmat walec się opuszcza na zgrzeblisko i następuje rozwłóknienie szmat, a jednocześnie bęben pralny, przez którego otwory mogłyby uciekać z wodą drobne włékienka, podnosi się zupełnie do góry i jego działanie wstrzymuje.

Szmaty, poruszane obrotem walca, posuwają się do około, przechodzą pomiędzy nożami walca i zgrzebliska i rozdzielają się na włókna.

Szmaty posuwające się w holendrze odbywają nierówne drogi, te które znajdują się blisko środkowej ścianki przebywają krótszą drogę, aniżeli położone blisko ścianki zewnętrznej, wskutek czego mogą w jednakowym czasie częściej dostać się pod noże i prędzej rozdzielić się na włókna od innych. Dla uniknięcia tej niejednorodności rozwłókniania robotnik zaopatrzony w długie wiosło miesza podczas roboty szmaty tak, ażeby rozdzielanie na włókna następowało równomiernie.

Słabsze szmaty rozwłókniają się w przeciągu 1 — 2 godzin, mocniejsze zaś zaledwie w ciągu 3 — 4 godzin. Po ukończeniu tej czynności otrzymaną półmasę usuwa się z holendra przez otwór, znajdujący się na dnie, zakryty denkiem i połączony z rurami, po których ona spływa albo do dołów, gdzie osiąka z wody, lub też do oddzielnych zbiorników, skąd spływa do maszyn odwadniających. Do tego ostatniego celu używają różnego typu przyrządów, pras hydraulicznych, wirówek i tak zwanych maszyn tekturowych.

Holendry półmasowe zużywają do rozwłóknienia szmat zależnie od wielkości walców holendrowych i objętości wanien od 10 — 30 koni parowych, które idą na: 1) przezwyciężenie tarcia walca, 2) posuwanie masy dookoła i 3) na mielenie czyli rozwłóknienie.

Holender wykonywa bardzo dobrze swe zadanie, lecz działa bardzo nieekonomicznie.

Otrzymywana półmasa, posiada taką barwę, że nie mogłaby być zupełnie użytą do wyrobu białych papierów. Ażeby ją zrobić zdatną do tego celu trzeba wybielić. W papiernictwie używane są do bielenia masy: chlor gazowy (bielenie suche), albo roztwór chlorku wapna (bielenie mokre). Pierwsze coraz więcej wychodzi z użycia; tam jednak, gdzie jest zaprowadzone bielenie gazowe, jest także w użyciu i bielenie mokre, za pomocą którego dobiela się ostatecznie półmasę wybieloną chlorem gazowym, ktora powinna być do pewnego stopnia odwodniana t. j. zawierać około 25% wody. Bielenie suche odbywa się w komorach murowanych, zwanych piecami, których ściany są wycementowane, lub jeszcze lepiej pokryte kaflami lub polewanemi (emalia) płytkami w celu zabezpieczenia ich od działania chloru. W komorach tych ustawiają ruchome półki, na których układa się lekko półmasę, ażeby chlor miał dostęp swobodny. Drzwi komór, zamykane hermetycznie, posiadają u góry otwór zakryty szkłem dla badania przebiegu operacyi.

Wielkość komór jest taka, że mogą one pomieścić około 1000 kg. półmasy, a bielenie w nich trwa od 8 do 12 godzin, zależnie od gatunku szmat i ich czystości.

Chlor otrzymuje się przez działanie na MnO_2 kwasem solnym, lub też przez działanie kwasem siarkowym na mieszaninę rudy manganowej i soli kuchennej.

Sposób pierwszy jest o tyle dogodny, że reakcya odbywa się w temparaturze niebardzo wysokiej w naczyniach (retortach) kamionkowych, ogrzewanych na kąpieli wodnej lub piaskowej. Z wydzielającym się chlorem unoszone bywają pary kwasu solnego, działającego szkodliwie na włókno roślinne; z tego powodu chlor przed wpuszczeniem go do komory, oczyszcza się przez przepuszczanie go przez kawałki braunsztynu.

Otrzymywanie chloru z rudy manganowej, soli kuchennej i kwasu siarczanego wymaga wyższej temperatury (najmniej 120° C) i tu już nie można używać retort kamionkowych, lecz do tego celu służą naczynia, spód których zrobiony jest z żelaza lanego, a wierzch (hełm) z ołowiu; naczynia te muszą być zaopatrzone w mieszadła.

Chlorek wapna rozrabia się dosyć trudno w wodzie, ponieważ tworzą się grudki, do środka których trudno przedostaje się woda; dlatego też w celu przygotowania roztworu chlorku wapna rozcieńcza się go wodą, do czego służą odpowiednie przyrządy, jak cylindry z dziurkowaną powierzchnią, w środku których znajdują się kamienie lub wałki ołowiane do przecierania chlorku wapna lub nareszcie odpowiednie młynki. Przygotowany w ten sposób roztwór zlewa się do zbiornika, zkąd po odstaniu się i sklarowaniu przelewa się do następnego zbiornika, a do pierwszego na pozostały osad nalewa się wody dla zupełnego wyługowania chlorku wapna.

Zwykle tak się prowadzi rozpuszczanie, ażeby otrzymać roztwór o gęstości 4° Bé, zawierający około gr. chlorku wapna w 1 litrze.

Bielenie roztworem chlorku wapna ma miejsce na skutek stopniowego wydzielania się chloru pod działaniem bezwodnika węglowego, zwykle wydzielenie przyspiesza się przez dodanie kwasu solnego, siarkowego lub octowego. Kwasu solnego używają niechętnie ponieważ powstający chlorek wapnia tak silnie łączy się z włóknem, że trudno go odmyć, co stanowi przeszkodę podczas klejenia papieru. Przeważnie do powyższego celu używany jest kwas siarkowy i według danych z praktyki na 100 części użytego chlorku wapna, wystarcza 4 części 66° kwasu siarkowego.

Bielenie półmasy szmacianej odbywa się w holendrach czyli młynach do bielenia, posiadających wanny tak samo urządzone jak w młynach półmasowych, siodło jednak nie jest tak wysokie i zamiast walca z nożami posiadają mieszadła cylindryczne z łopatkami a również bębny pralne do odpierania półmasy.

Półmasa płócze się najpierw w czystej wodzie wśród ciągłego jej przypływu i usuwania za pomocą bębnów pralnych, po ukończeniu tej czynności i podniesieniu do góry bębna pralnego rozpoczyna się bielenie. W tym celu do młyna wlewa się z odpowiedniego zbiornika potrzebną ilość chlorku wapna a po dokładnem rozmieszaniu w całej masie, dodaje się stopniowo przeznaczoną do wydzielenia chloru ilość kwasu siarkowego, rozcieńczonego czterokrotną ilością wody.

Ilość chlorku wapna, używana do wybielenia półmasy szmacianej, bywa rozmaita zależnie od jej czystości i od stopnia wymaganej białości; waha się ona od 1% dla szmat białych i czystych i dochodzi do 10%—12% dla grubych i brudnych.

Wybielona półmasa szmaciana wypuszcza się z młyna przez otwór w dnie skąd po przewodnikach miedzianych lub kamionkowych, spływa

do zbiorników drewnianych lub cementowych, o podłodze z cegły dziurkowanej. Przez otwory powyższe ścieka woda, zawierająca zwykle nieco chlorku wapna; odpływa ona albo wprost do kanału, lub też do osobnej kadzi aby być użytą do początkowego podbielania półmasy. Ponieważ bieleniu poddają rozmaite półmasy, różniące się charakterem włókna, jego mocą i białością, przeto wymagana jest odpowiednia ilość zbiorników, dla pomieszczenia oddzielnego każdego gatunku półmasy.

Półmasy tak oczyszczone, obrobione i wybielone tworzą materyał do przygotowania miazgi papierowej względnie samego papieru. Prawie zawsze miazga papierowa przygotowuje się z kilku gatunków półmas zależnie od rodzaju, charakteru i w ogóle warunków, jakim powinien odpowiadać żądany papier. Odpowiedni wybór półmasy, sposób jej przerobu na miazgę papierową nazywa się receptowaniem lub kompozycyą papieru, która jest rezultatem dokładnej znajomości charakteru używanych materyałów, sposobów ich obrobienia i przygotowania, ażeby z nich otrzymać odpowiadający celowi produkt.

Przerób półmas na miazgę papierową odbywa się w przyrządach t. j. młynach papierniczych miazgowych, których urządzenie jest prawie zupełnie takie same jak młynów półmasowych (półmiazgowych) z niewielkiemi réżnicami, a mianowicie: 1) noże walcowe są gęściej osadzone, jak również ilość noży w zgrzebliskach jest znacznie większa; 2) szybkość obrotowa noży jest większa i dochodzi 9—10 metrów na sekundę, walce więc w tych młynach robią 180—220 obrotów na minutę; 3) zwykle nie posiadają ani bębnów pralnych, ani piaseczników.

Miazga papierowa jest to nic innego jak półmasa szmaciana, włókna której są odpowiednio długie i cienkie do utworzenia papieru.

Rozwłóknianie półmasy szmacianej dla otrzymania miazgi papierowej nazywa się mieleniem. Przebieg mielenia bywa rozmaity, stosownie do charakteru włókna i miazgi jakie mamy zamiar otrzymać. Jeżeli mamy rzadką stosunkowo półmasę i mielemy ją gwałtownie t. j. przez raptowne opuszczenie walca z nożami na zgrzeblisko to otrzymujemy włókna krótkie z końcami tępymi — miazga taka nosi nazwę ryzkiej, łatwo się odwadnia, a trudniej się pilśni. Jeżeli zaś mamy gęstszą masę i mielemy ją ostrożniej, stopniowo spuszczając walec z nożami na zgrzeblisko, dostajemy miazgę z więcej przedzielanemi włóknami, cienkiemi, mającemi końce ostre lub porozszczepiane, łatwo się pilśniące, trudniej odwadniające i dające papier o ładnem przezroczu — miazga taka nazywa się tłustą, gdyż w dotknięciu daje wrażenie tłuszczu.

Czas potrzebny do zmielenia półmasy czyli otrzymanie miazgi bywa nader różny, zależny od rodzaju półmasy, od gatunku papieru, od wielkości młyna miazgowego i trwa od 4 do 12, a nawet do 28 godzin (bibułki do papierów).

Bardzo często miazga papierowa przygotowuje się z kilku gatunków półmasy, mających różne stopnie wytrzymałości i wymagających różnych sposobów mielenia. Wtedy każdy gatunek miele się w osobnym młynie a następnie wszystkie gatunki zbierają się do jednego o większej objętości, w którym ostatecznie rozwłóknianie się wyrównywa i wykańcza.

Miazga papierowa następnie bywa jeszcze sztucznie bielona przez dodawanie ciał sproszkowanych posiadających wysoki stopień białości, jak biel barytowa (blanc fixe), glinka porcelanowa, talk, azbestyna i t. p. Ciała powyższe rozprowadzają się odpowiednią ilością wody i w postaci gęstego

płynu dodają się w młynie papierowym do miazgi, na włóknach której osiadając, powiększają przez swą obecność białość papieru.

W końcu miazgę papierową, przeznaczoną do wyrobu papieru piśmiennego, zakleja się klejem roślinnym, a po uskutecznieniu tego wpuszcza się ją za pomocą przewodów do zbiorników, z których idzie na maszynę papierniczą.

Zwykle miazga papierowa pomimo dokładnego wybielenia półmasy posiada odcień lekko żółtawy, przypominający kolor kości słoniowej; przy wyrobie białych papierów miazgę lekko się podbarwia przez dodanie barwnika czysto niebieskiego (ultramaryna) z dodatkiem czerwonego (czerwień roślinna, czerwień anilinowa i t. p.). Do wyrobu papierów barwnych miazga w młynie papierowym żabarwia się barwnikami anilinowymi.

Klejenie papieru. Papier tworzy się z włókien, spilśnionych między sobą; pomiędzy włóknami powstaje duża ilość drobniutkich otworów włoskowatych, przez które płyny przesiąkają i rozpływają się na papierze, czyniąc go niezdatnym do pisania i malowania. Ażeby tę niedogodność usunąć, należy owe otwory zapełnić. Do tego celu służą kleje pochodzenia zwierzęcego lub roślinnego, jak klej zwierzęcy, lub żywica (kalafonia).

Klejenie papieru bywa dwojakie: a) zewnętrzne, jeżeli gotowy papier zakleja się na powierzchni za pomocą kleju zwierzęcego, lub też b) klejenie w samej masie (miazdze) przed utworzeniem papieru, w młynie miazgowym przez dodanie kleju roślinnego, z żywicy i wydzielonego z roztworu za pomocą ałunu lub siarczanu glinu.

Do zaklejenia wyrobionego papieru, czyli do klejenia zewnętrznego używa się kleju zwierzęcego w najlepszym gatunku, bardzo jasnego, ażeby nie obniżać białości papieru. Gęstość roztworu klejowego bywa różną zależnie od gatunku papieru i od stopnia albo mocy klejenia; zwykle średnia gęstość bywa 3° Bé, w tenperaturze 50° C. Do roztworu tego dodaje slę 15 — 20% ałunu, a dla powiększenia białości także 10% mydła białego i około 3% gliceryny.

Rotwór taki wlewa się do kadzi miedzianej, drewnianej lub nawet murowanej i wyłożonej wewnątrz kaflami i ogrzewa do 45—60° C.

Robotnik, wziąwszy paczkę papieru, złożoną ze 100 lub 200 arkuszy, trzyma ją za jeden brzeg lewą ręką, a prawą rozgarnia arkusze wachlarzowo, ażeby obie powierzchnie każdego arkusza papieru pokryły się warstwą kleju. Następnie trzymając w ręku paczkę tego samego papieru z przeciwnego boku rozprowadza powtórnie arkusze dla dokładnego pokrycia klejem ich powierzchni i ostatecznie zanurza w kleju całą paczkę, kładąc ją na dnie kadzi. To samo wykonywa ze wszystkiemi paczkami pozostałego papieru. Po 2 godzinach papier wyjmuje się z kadzi, ustawia się w słupek pod prasą i poddaje się ciśnieniu dla usunięcia nadmiaru kleju i otrzymania jednakowej warstwy na powierzchni papieru.

Papier wyprasowany rozdziela się z paczek na pojedyńcze arkusze i poddaje się suszeniu, które odbywa się albo w pomieszczeniach, mających zwyczajną temperaturę, odpowiednio przewietrzanych, co naturalnie dłużej trwa, lub też w suszarniach ogrzewanych i wentylowanych, w których suszenie odbywa się energiczniej.

Klejenie masy papierowej za pomocą kleju roślinnego. Klej roślinny przygotowuje się z kalafonii albo żywicy, dostarczanej przeważnie z Ameryki i Francyi w kilkunastu gatunkach, oznaczo-

nych literami alfabetu, tak że literą A oznaczony jest najniższy, a N najwyższy gatunek. W papierniach używają się marki: G, H, I, K.

Przygotowanie mydła żywicznego sodowego odbywa się w kotle z podwójnemi ścianami, pomiędzy które wpuszcza się parę. Obecnie w wielu fabrykach do gotowania mydła używają podłużnych kotłów zaopatrzonych w mieszadło mechaniczne.

Dla przygotowania mydła żywicznego sodowego rozpuszcza się 12 cz. sody amoniakalnej w 50 cz. wody gorącej. Następnie do tego roztworu dosypuje się stopniowo 100 cz. kalafonii drobno potłuczonej, mieszając energicznie z początku, później bowiem reakcya idzie spokojniej, należy ją tylko regulować przez zmniejszanie lub powiększanie przypływu pary. Zależnie od gatunku kalafonii i warunków ogrzewania gotowanie mydła żywicznego trwa $^1/_2$ do 2 godzin, koniec gotowania poznaje się, jeżeli zaczerpnięte na wiosło mydło nie ciągnie się w postaci nitek, a spływa z niego jak woda.

Próbę na dobroć mydła wykonywa się przez dodanie małej ilości mydła do gorącej wody, która powinna rozprowadzać się w wodzie i dać płyn mleczny bez żadnego osadu. Zwykle mydło żywiczne przygotowywa się na zapas, nie ulega ono bowiem zepsuciu, przeciwnie z czasem zyskuje na własnościach.

Rozprowadzone w gorącej wodzie mydło żywiczne nazywa się klejem który służy wprost do klejenia miazgi papierowej; temperatura wody powinna mieć od 50° — 60° C. Najlepszym klejem jest rozcieńczony dużą ilością wody; rozprowadzenie to jest jednak zależne od: 1) ilości kleju potrzebnego do zaklejenia miazgi i 2) od wielkości młynów papierniczych. Najodpowledniejszy klej zawierać powinien 25 gramów żywicy w 1 litrze wody; niektórzy jednak fsbrykanci doprowadzają rozcieńczenie kleju do 15 gramów.

Klej zlewa się do zbiorników specyalnych dla ostudzenia, do klejenia bowiem powinien być użyty klej zimny; przed wlaniem do młyna papierniczego należy go przecedzić przez gęste sito lub przez flanelę.

Ilość kleju do należytego zaklejenia miazgi papierowej bywa rozmaitą, zależną od warunków jakości, od charakteru samej miazgi, od stopnia jej rozwłóknienia, a nadto od grubości papieru; względnie więc do tego używa się do zaklejenia 4% — 8% żywicy w stosunku do wagi suchego papieru.

Odpowiednią więc ilość kleju wlewa się do młyna papierniczego i po dokładnem rozmieszaniu go z włóknami miazgi dodaje się dla wydzielenia żywicy z mydła dostateczną ilość siarczanu glinu w roztworze wodnym.

Reakcya odbywa się według następującego równania: $6(C_{20}H_{29}O_3)Na + 3\ Al_2(SO_4)_3 + 6\ H_2O = 6\ (C_{20}H_{29}O_3) + 3\ Al_2(HO)_2(SO_4)_3 + 3\ Na_2SO_4$, z którego widać, że dostatecznem jest na jedną wagową cząstkę żywicy dodać jedną cząstkę siarczanu glinu.

Praktyka jednak pokazuje, że trzeba brać siarczanu glinu w nadmiarze to jest 1,5 cz. siarczanu glinu na jedną cząstkę żywicy, ale odgrywa rolę zaprawy i utrwalacza żywicy na włóknach miazgi papierowej. To też niektórzy prowadzą zaklejenie miazgi papierowej w inny sposób: najpierw wlewając $^1/_3$ część ilości siarczanu glinu jako zaprawy, po kwadransie dodając całą ilość kleju, a po dokładnem rozmieszaniu w $^1/_2$ godz. wlewając resztę t. j. $^2/_3$ ilości siarczanu glinu.

Przy klejeniu miazgi papierowej dodaje się często krochmalu karto-

flanego, który albo wlewa się wprost do młyna papierniczego, lub też dodaje do kleju żywicznego i razem z nim miesza z miazgą papierową.

Miazga papierowa dostatecznie rozwłókniona, podbarwiona i zaklejona przedstawia materyał zdatny do wyrobu papieru, który wykonywa się albo ręcznie, a wtedy nosi nazwę papieru ręcznego lub czerpanego, albo na odpowiednich maszynach papierniczych i zwie się wtedy papierem maszynowym.

W y r ó b p a p i e r u c z e r p a n e g o l u b r ę c z n e g o. Dostateczny zapas miazgi papierowej do wyrobu papieru pomieszcza się w kadziach cylindrycznych, zaopatrzonych w mieszadła, które, obracając się wolno, nie pozwalają włóknom osiadać na dnie kadzi i utrzymują w całym zapasie miazgi papierowej jednakową gęstość. Z kadzi tych za pomocą kranu miazga wylewa się na piasecznik, na którym oczyszcza się od ziarnek piasku, a następnie przechodzi przez rawkę przepuszczającą przez swoje otwory tylko odpowiedniej cienkości włókna, a zatrzymująca grubsze i dłuższe. Z rawki miazga spływa do kadzi czerpalnych, wykonanych albo z miedzi lub też z cementu, a wtedy ścianki wewnętrzne wyłożone są kaflami. Czerpanie papieru wykonywa się za pomocą formy. Forma jest to rama drewniana prostokątna, której wielkość jest nieco większa od wyrobionego arkusza papieru; całą ramę pokrywa się szeregiem drucików równoległych, przymocowanych do brzegów i prętów, lub pokrywa się grubszą siatką mosiężną, a na wierzch pierwszych lub drugiej umocowuje się delikatną siatkę, któraby nie przepuszczała przez otwory włókienek miazgowych. Do formy tej dopasowuje się przykrywka, będąca także ramką, puste pole której odpowiada wielkości wyrabianego arkusza papieru.

Robotnik (czerpacz) zanurza formę, razem z nałożoną na niej przykrywką w miazdze papierowej i zaczerpuje odpowiednią jej ilość dla utworzenia arkusza, porusza rytmicznie formą, ażeby włókna spilśniły się ze sobą i część wody przez otwory siatki odciekła, zdejmuje ostrożnie przykrywkę i oddaje drugiemu robotnikowi, sam zaś nakłada przykrywkę na drugą formę i czerpie następny arkusz.

Drugi robotnik otrzymaną formę odwraca tak, ażeby papier znajdował się pod spodem, dotyka się jednym brzegiem formy do rozłożonego kawałka filca wełnianego i przyciskając ostrożnie całą powierzchnią formy, oddziela od niej arkusz, który pozostaje na suknie. Powyższy arkusz papieru przykrywa się filcem, na wierzch którego układa się nowy arkusz papieru i robota postępuje tak dalej, dopóki nie utworzy się odpowiedniej wysokości słup złożony z arkuszy papieru, przełożonych filcami. Słup taki zwany pusztem przesuwa się do prasy hydraulicznej, w której podlega prasowaniu dla oddzielenia wody i względnego osuszenia papieru. Po wyprasowaniu arkusze wyjmują z filców i układają w słupki; poddają jeszcze raz prasowaniu, a potem suszeniu w odpowiednio urządzonych suszarniach.

Często na arkuszach czerpanych wymagane są przezroczyste napisy, litery, rysunki i znaki fabryczne. Do wykonania powyższych wodnych znaków przymocowywa się do siatki na formie, litery lub rysunki wykonane z blachy lub drutu pewnej grubości; przy tworzeniu arkusza papieru przez czerpanie grubość jego w tych miejscach, w których znajdują się litery jest cieńsza, wskutek tego więcej przezroczysta i przy rozpatrywaniu pod światło widoczniejsza.

Papier wysuszony oddaje się następnie do wykończenia, tak zwanej apretury, którą opiszemy przy apreturze papieru maszynowego.

W y r ó b p a p i e r u m a s z y n o w e g o i m a s z y n y p a p i e r n i c z e. Miazga papierowa przygotowana do wyrobu papieru maszynowego zlewa się, z młynów papierowych za pomocą przewodów do zbiorników, mających odpowiednie wymiary dla pomieszczenia w nich znaczniejszego jej zapasu. Zbiorniki te A, A, (tablica I rys. 189, str. 453) nazywane kadziami maszynowemi są cylindryczne, zaopatrzone w mieszadła, obracające się około osi pionowej, lub też półcylindrycznej (zwykle wykonane z cementu) z mieszadłami, obracającemi się około osi poziomej. Mieszadła urządzane są w tym celu, ażeby utrzymywały w całej masie jednakową gęstość miazgi.

Ze zbiorników powyższych miazga papierowa wypływa na maszynę papierniczą, która poruszana jest dla każdego gatunku papieru z pewną, stałą i jednostajną szybkością, a ponieważ grubość arkuszy każdego gatunku papieru powinna być jednakową, przeto ilość, wypływającej ze zbiorników miazgi w każdą jednostkę czasu powinna być stałą i jest zależną tylko od grubości wyrabianego papieru. W zbiornikach więc oprócz tego, że miazga papierowa winna być zawsze jednakowo gęsta, znajdują się przyrządy, regulujące jednakowy jej wypływ i czyniące go niezależnym od jej ilości w kadzi, czyli od jej ciśnienia.

Maszyna papiernicza, nazywana także maszyną bez końca jest bardzo złożona, powinna być zbudowaną mocno i nadzwyczaj dokładnie; składa się ona z 5 istotnych części:

1) z przyrządów do oczyszczania i sortowania miazgi papierowej,
2) stołu maszynowego, na ktorym wyrabia się papier,
3) przyrządów odwadniających papier przez prasowanie,
4) przyrządów odwadniających papier za pomocą ciepła (suszarnie mechaniczne) i
5) przyrządów do gładzenia i krajania wstęgi papierowej.

Przyrządy do oczyszczania miazgi papierowej (przeważnie z piasku, piaseczniki), są to bardzo płaskie otwarte skrzynie D, mające na dnie przegródki, po których przepływa miazga i wskutek zmniejszenia szybkości i zmiany kierunku osadza pomiędzy przegródkami części, mające większy ciężar gatunkowy od miazgi. Zwykle starają się drogę przepływu miazgi po piaseczniku zrobić dłuszą, ażeby dokładniej ją oczyścić.

Z piasecznika płynie ona do przyrządów sortujących pod względem cienkości i długości włókna (G). Przyrządy te składają się z dwóch skrzyń otwartych, wchodzących jedna w drugą zupełnie swobodnie. Dolna jest nieruchoma, górna zaś osadzona na czterech czopach; dwa z nich tworzą oś, około której może się obracać, na dwóch drugich znajdują się miniośrody szybko obracające się i wprowadzające całą skrzynię w bardzo szybkie drgania pionowe. Skrzynia powyższa zrobiona jest z mosiądzu a dno jej posiada delikatne podłużne otwory $^1/_4$ mm, $^1/_2$ mm, $^1/_2$ mm szerokości zależnie od gatunku wyrabianego papieru; im wyższy jest gatunek, tem delikatniejsze powinny być w dnie skrzyni otwory. Miazga wpływa do skrzyni drgającej i przesiewa się przez otwory i wypływa z dolnej skrzyni do drugiego przyrządu, w którym odbywa się przesiewanie w odwrotnym kierunku z dolnej do górnej skrzyni ruchomej, a z tej przepływa na stół papierniczy zwany formą. Urządzenie sortowników bywa bardzo rozmaite: zamiast skrzyń ruchomych ustawiają obracające się wolno i drgające cylindry, których powierzchnia zaopatrzona jest w delikatne otwory; są to tak zwane rawki cylindryczne. Pomiędzy płaskimi rawkami godne uwagi są rawki Weitea, Goulda i t. p.

Stół maszyny papierniczej I, albo forma, przedstawia w powiększe-

niu formę czerpalnianą i składa się z dwóch mocnych ram żelaznych, umocowanych na słupkach i zaopatrzonych w szereg lekkich wałeczków mosiężnych, obracających się około swoich osi. Na wałkach tych rozciągnięte delikatne płótno metaliczne bez końca posiada ruch postępowy, którego szybkość zależy od gatunku i grubości papieru. Oprócz ruchu postępowego rama stołu razem z płótnem metalicznem wprowadzona jest w bardzo szybki drgający ruch w kierunku prostopadłym do ruchu postępowego. Miazga, która wpłynęła na płótno metaliczne bez końca posuwa się razem z nim, a wskutek drgań poprzecznych włókienka jej plączą się między sobą, pilśnią się i tworzą tkaninę papierową, czyli papier który posuwając się dalej z siatką odwadnia się. Dla wzmocnienia tego odwadniania papieru sito metaliczne posuwa się po t. zw. skrzynkach ssących K, które albo za pomoca syfonów, lub też za pomocą pomp powietrznych odciągają część wody z papieru.

3. Daleko energiczniej usuwa się część wody z papieru przez prasowanie w tak zwanych prasach mokrych L, M, N, ktorych zwykle w maszynach papierniczych jest trzy, a obecnie nawet cztery. Przyrządy te składają się z dwóch walców, mających długość równą szerokości maszyny, obracających się około swoich osi zupełnie równoległych; górny walec przyciskany jest do dolnego za pomocą śrub lub ciężarów.

Walce powyższe robione są z surowca hartowanego, doskonale równo obtoczone i polerowane. W ostatnich czasach powierzchnię cylindryczną tych walców okładają twardą gumą, miedzią lub mosiądzem, a nawet przygotowują je z granitu.

Pierwsza z tych pras L t. j. walec górny i dolny obciąga się sukiennym rękawem doskonale dopasowanym; pomiędzy nimi przechodzi sito bez końca ze znajdującą się na niem warstwą papieru, która przy przejściu ulega sprasowaniu i częściowem usunięciu z niej wody. Papier jest tu jeszcze mokry, ale tyle sprasowany i mocny, że oddzielony od sita przechodzi na ruchome sukno wełniane i razem z nim prasuje się w prasie drugiej M, a następnie przechodzi na drugie sukno ruchome i podlega prasowaniu w prasie trzeciej N.

4. Ostateczne wysuszenie papieru za pomocą ciepła odbywa się w następnej części maszyny suszarni. Składa się on z szeregu cylindrów pustych P, Q, R, U, rozstawionych na odpowiednich ramach zwykle w dwa rzędy, dolny i górny. Ilość ich bywa rozmaita i zależna od rodzaju papierów na niej wyrabianych. Suma powierzchni cylindrów suszących papier powinna mieć wielkość dostateczną do wysuszenia wyrabianego na danej maszynie papieru. Ilość więc zależy także od wymiarów średnicy cylindrów; najmniejsza jest 6 cylindrów, a dochodzi w niektórych maszynach 16 — 20.

5. Szerokość maszyn papierniczych jest rozmaita, od 1500 mm do 3000 mm dochodząca, w każdym razie jest szerszą od wielkości używanych arkuszy, tak że wyrabianą na maszynie wstęgę papieru trzeba rozdzielić, czyli przekrajać na kilka, mających szerokość odpowiednią do żądanych arkuszy. Przyrząd V, są to nożyce, złożone z nożów talerzowych, umieszczonych na dwóch wałkach w takich odległościach, ażeby krajane wstęgi miały odpowiednie szerokości.

Przekrajane wstęgi papieru posuwają się po wałkach i nawijają się na walki, tworzące rolki papierowe.

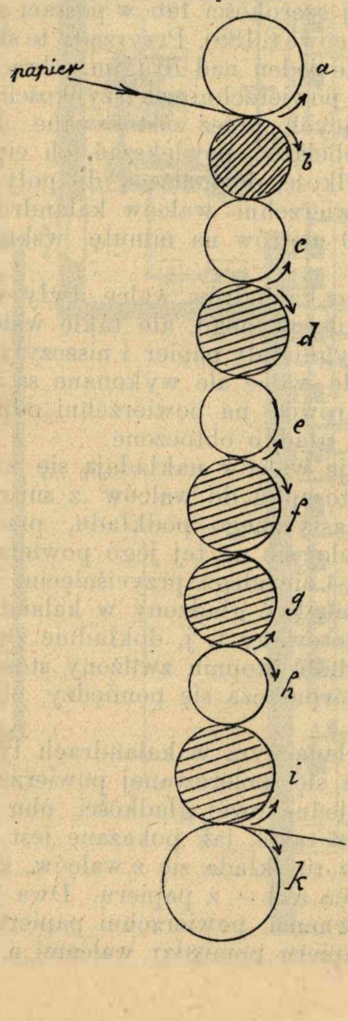
Papier wychodzący z suszarni maszynowej jest zupełnie wysuszony, gorący, pozbawiony wody hygroskopijnej, włókienka jego znajdują się

w stanie naprężonym. Ażeby go przyprowadzić do stanu normalnngo, należy go ochłodzić i dodać wodę hygroskopijną; osiągnąć to można przez zwilżenie lub matryzowanie na odpowiednich przyrządach zwanych zwilżaczami lub matryzatorami. Najważniejszem w tej czynności jest dodanie odpowiedniej ilości wody do zwilżanego papieru, ponieważ wody hygroskopijnej pozostaje w nim około 3%, a część jej ulegnie odparowaniu.

Najwięcej używane zwilżania są: 1) szczotkowe, w których szczotka cylindryczna, częścią zanurzona w wodzie skrapia przewijany papier drobniutkiemi kropelkami wody lub też 2) przewijana wstęga papierowa dotyka się wilgotnego ciągle walca miedzianego lub nareszcie 3) woda pod ciśnieniem wytryskuje z rurki posiadającej szereg drobnych otworów i uderzając się o płaską powierzchnię metalową rozpyla się na kropelki i zwilża papier.

Niektóre gatunki papieru nie wymagają innego wykończenia i w takim stanie, w jakim wyrobione były na maszynie używane są albo w postaci rol (papier rolowy, papier do maszyn rotacyjnych drukarkich) lub też

Ryc. 188.



w postaci różnej wielkości arkuszy. W pierwszym wypadku papier przewija się na odpowiednich przyrządach — przewijaczach (Bischoffa), w drugim wypadku papier należy pokrajać na arkusze na przekrawaczach. Prawie wszystkie jednak papiery muszą być poddawane gładzeniu i często do tak wysokiego stopnia, że otrzymują lśniącą powierzchnię. Wygładzenie powierzchni papieru i nadanie jej połysku wykonywa się na osobnych przyrządach gładnicami albo kalandrami zwanych. W pierwszych gładzi się papier tylko arkuszowy, w drugich — zarówno arkuszowy jak i rolowy.

Papier powinien być odpowiednio do gładzenia przygotowany to jest zwilżony, gdyż w tym stanie jest gibki, więcej rozciągliwy. Gładnice są to przyrządy o dwóch lub trzech wałach polerowanych, wykonanych z żelaza lanego twardego, które mogą być obciążone i wywierają znaczne ciśnienie. Arkusze papieru gładzą się, przy pomocy cienkich ($^1/_2$ mm) blach cynkowych polerowanych tym sposobem, że arkusze przekładają się, naprzemian blachami cynkowemi i stos taki przepuszcza się parę razy pomiędzy wspomnianemi wałami, które nadają mu połysk.

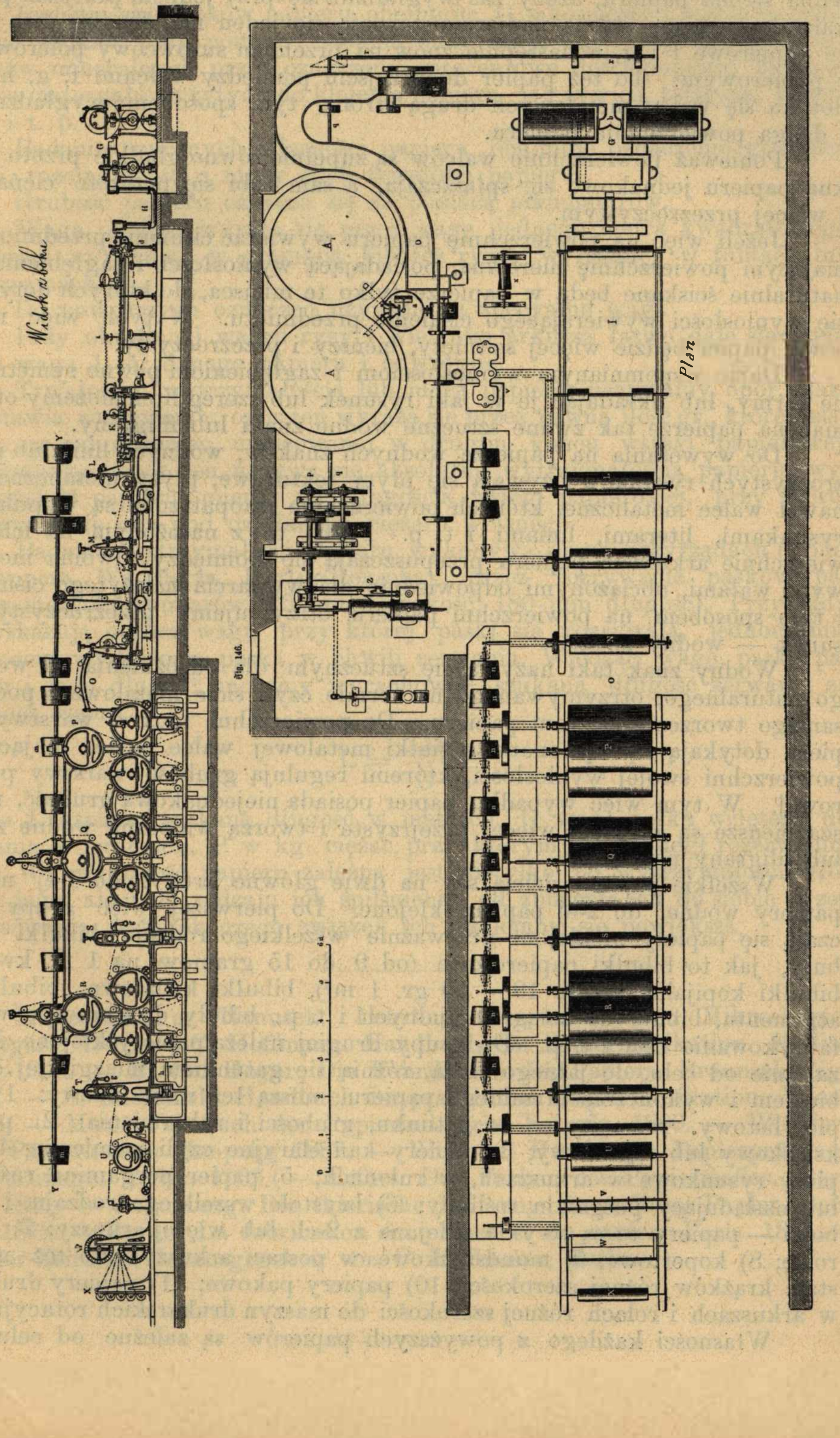
Drugi rodzaj przyrządów do gładzenia papieru w rolach t. j. w postaci wstęgi bez końca różnej szerokości lub w postaci arkuszy nazywa się kalandrami (gładnice wielowalcowe r. 188). Przyrządy te składają się z szeregu walców, ułożonych równolegle jeden nad drugim, obracających się około swych osi i z jednakową na powierzchni ich szybkością. Za pomocą odpowiednich ciężarów, działających przez zastosowane do tego celu dźwignie wały powyższe można obciążać, powiększać ich ciężar i wywoływać przez to różnego stopnia gładkość, dochodzącą do połysku zwierciadlanego. Średnia szybkość na powierzchni walców kalandrowych jest bardzo znaczna bo dochodząca do 70 metrów na minutę wskutek tego sprawność ich jest też bardzo duża.

Początkowo używane do kalandrów walce były wyrabiane z twardego surowca doskonale odpolerowanego, ale takie walce okazały się niepraktyczne, gdyż bardzo przygniatały papier i niszczyły go zupełnie. Obecnie używają się także twarde walce ale wykonane są z dwóch materyałów: jedne są z twardego surowca na powierzchni odpolerowane, drugie zaś są — z papieru, równo i gładko obtoczone.

W kalandrze oba rodzaje walców nakładają się naprzemian. Walce papierowe przedstawiają w stosunku do walców z surowca twardego pewien rodzaj twardego, ale elastycznego podkładu, przez co papier przechodzący pomiędzy nimi gładzi się na tej jego powierzchni, które dotyka się walca polerowanego, ale nie ulega przyciśnięciu, przygnieceniu ani zniszczeniu. Papier, który ma być gładzony w kalandrach powinien być przedtem odpowiednio przygotowany t. j. dokładnie zwinięty na wałkach, (role papierowe), w odpowiednim stopniu zwilżony stosownie do wymaganej gładkości i taki dopiero wpuszcza się pomiędzy obracające się walce kalandrowe.

Ponieważ w papierze gładzonym w kalandrach tylko ta strona podlega gładzeniu, która dotyka się polerowanej powierzchni walca metalowego, więc dla otrzymania jednakowej gładkości obu jego powierzchni, ułożenie walców powinno być takie, jak pokazane jest na ryc. 188.

Kalander przedstawiony tu składa się z walców, z których 6 jest wykonanych z twardego surowca a 4 — z papieru. Dwa pierwsze walce metalowe a i b służą do wyrównania powierzchni papieru i zgniecenia nierowności. Przy przejściu papieru pomiędzy walcami a, b, c, d i e, z któ-



Ryc. 189.

rych b i d są papierowymi, a walce a, c i e żelaznymi, gładzi się tylko jedna strona papieru, ażeby zaś wygładziła się przy jednem przejściu przez kalander i druga strona papieru ustawiają się jeden nad drugim dwa walce papierowe f i g, a następnie znów na przemian surowcowy polerowany z papierowym. To też papier do przejściu pomiędzy walcami f, g, h i k dotyka się walcy metalowych drugą stroną, tym sposobem wygładza się i druga powierzchnia papieru.

Ponieważ powierzchnie walców są zupełnie równo gładkie przeto włókna papieru jednakowo się spłaszczają, a sam robi się przez to cieńszym i więcej przezroczystym.

Jeżeli więc na powierzchnię papieru wywierać ciśnienie przedmiotem, mającym powierzchnię nierówną, posiadającą wyniosłości i zagłębienia, to naturalnie ściskane będą w papierze tylko te miejsca, do których dotykają się wyniosłości wywierającego ciśnienie przedmiotu. W tych więc miejscach papier będzie więcej ściśnięty, cieńszy i przezroczysty.

Dając wspomnianym wyniosłościom i zagłębieniom pewne symetryczne formy, lub układając je w jaki rysunek lub szereg liter możemy otrzymać na papierze tak zwane sztuczne wodne znaki lub filigrany.

Do wywołania na papierze wodnych znaków, wodnych linij lub przezroczystych rysunków używają się płyty tekturowe, płyty metaliczne lub nawet walce metaliczne, których powierzchnie zaopatrzone są wypukłemi rysunkami, literami, liniami i t. p. Płyty te z nałożonym na ich powierzchnie arkuszem papieru przepuszczają się pomiędzy dwoma metalowymi wałami, obciążonymi odpowiednio dla wywarcia należytego ciśnienia i tym sposobem na powierzchni papieru otrzymujemy przezroczysty rysunek — wodny znak.

Wodny znak taki nazywa się sztucznym dla odróżnienia od wodnego naturalnego, otrzymywanego na formie czyli sicie metalowem podczas samego tworzenia się tam papieru. Do powierzchni mokrej warstwy papieru dotykają się wykonane z siatki metalowej walce puste, mające na powierzchni swojej wyniosłości, któremi regulują grubość warstwy papierowej. W tym więc wypadku papier posiada niejednakową grubość, miejsca cieńsze są zarazem więcej przejrzyste i tworzą widoczne wodne znaki lub filigrany naturalne.

Wszelkie papiery dzielą się na dwie główne grupy: do 1-ej należą papiery wodne, do 2-ej papiery klejone. Do pierwszej więc grupy zaliczają się papiery nieklejone przeważnie wszelkiego rodzaju bibułki i bibuły, jak to bibułki papierosowe (od 9 do 15 gramów na 1 m. kwadr). bibułki kopijalne (około 18 — 20 gr. 1 m^2), bibułki kwiatowe, bibuły do atramentu, bibuły do ksiąg kopijalnych i t. p., bibuły do stereotypów, do fabrykowania liści i t. p. Do grupy drugiej należą papiery klejone, które zależnie od celu, do jakiego służą, różnią się gatunkiem miazgi, jej odrobieniem i wykończeniem samego papieru, noszą też różne nazwy: 1) papier listowy, rozmaity co do gatunku, grubości i zabarwienia; 2) papier książkowy lub rejestrowy; 3) papiery kancelaryjne czyli piśmienne; 4) papiery rysunkowe w arkuszach, w rulonach; 5) papier pergaminu roślinny lub naśladujący pergamin roślinny; 6) brystole wszelkiego rodzaju i grubości — papiery te są zwykle sklejane z 2-ch lub więcej arkuszy; 7) kolorowe; 8) kopertowe; 9) mundsztukowe w postaci arkuszy, lub też w postaci krążków różnej szerokości; 10) papiery pakowe; 11) papiery drukowe w arkuszach i rolach różnej szerokości do maszyn drukarskich rotacyjnych.

Własności każdego z powyższych papierów są zależne od celu, do

którego jest on przeznaczony. Ocenienie dobroci powinno obejmować ocenę wszystkich składników papieru, jak i jego własności fizycznych.

Badanie składników papieru obejmuje: 1) jakościowe i ilościowe oznaczenie włókien przy pomocy badania mikroskopowego; 2) znaczenie dodatków mineralnych przez oznaczenie procentowe ilości popiołu; 3) oznaczenie materyałów użytych do klejenia papieru, jak żywica, żelatyna, krochmal i t. p.

Badanie fizycznych własności papieru obejmuje oznaczenie grubości, wagi, rozciągliwości i mocy czyli trwałości papieru.

Grubość papieru oznacza się za pomocą piknometrów.

Waga papieru wyraża się przez wagę jednego metra kwadratowego papieru, wyrażonej w gramach lub też ryzy, wyrażonej w funtach lub kilogramach.

Do powyższych oznaczeń używane są specyalne wagi.

Przy określonej wadze ryzy i wielkości arkusza łatwo daje się wyliczyć waga 1 m^2 danego papieru i odwrotnie.

Trwałością, wytrzymałością lub mocą papieru nazywamy opór, jaki on stawia rozrywaniu; opór ten wyraża się przez pewną ilość gr., które działając na jeden koniec, umocowanej w drugim końcu wstęgi papierowej, rozrywa ją; opór ten nazywa się absolutną wytrzymałością papieru; wytrzymałość papieru mierzy się długością wstęgi papierowej, przy której przerywa się ona pod działaniem ciężaru własnego.

Badania wytrzymałości papieru wykonywa się na przyrządach (Louis Schappera, Wendlersa, Hartig-Reuscha), przez rozrywanie pasków papieru stałych wymiarów (15 mm szerokość, 180 mm długość). Przyrządy te wskazują oprócz wagi, przy której paski się rozrywają, jednocześnie i procent wydłużenia paska w chwili zerwania. Wiedząc wagę paska papieru i jego długość, możemy wyrachować szukaną długość zerwania za pomocą wzoru

$$L = \frac{0,18}{G} P$$

gdzie L oznacza szukaną długość w metrach, G wagę paska wziętego do badania w gramach, P w kg. ciężar, przy którym pasek uległ rozerwaniu.

Wytrzymałość papieru zależną jest nietylko od wytrzymałości włókien jego, ale i od rodzaju ich spilśnienia, od zbliżenia ich do siebie przez sprasowanie, wskutek czego związek ich wzajemny się powiększa.

L i t e r a t u r a: Hanusek. Lehrbuch der technischen Mikroskopie. Stuttgart. 1901. — C. Hoffmann. Handbuch der Papierfabrikation. Berlin. 1891-1896. — E. von Hoyer. Die Fabrikation des Papiers. Braunschweig. 1887. — S. Mierzinski. Handbuch der praktischen Papierfabrikation. Wien. 1886. — Muth. Jahrbuch der Papierindustrie. Leipzig. 1890. — Winkler. Der Papierkenner. Leipzig. 1887. — Wilhelm Herzberg. Papierprüfung. 2-te Auflage. Berlin. 1902. — Erfurt. Das Färben des Papierstoffes. Berlin. 1881. — Jagenberg. Die thierische Leimung für endloses Papier. Berlin. 1878. — Payen: La fabrication du papier et du carton. Paris. 1881.— Papier-Zeitung. Herausgegeben von C. Hoffmann. Berlin.

SKOROWIDZ.

ERRATA

						wydrukowano:	winno być:
Str.	1	w.	1	od	dołu	obecności zbyt wielkiej	jest zbyt wielka obecność
„	26	„	6	„	góry	str.	str. 7
„	31	„	23	„	dołu	olejew	olejów
„	32	„	14	„	góry	niezapalonej	niezapalnej
„	35	„	23	„	dołu	tlenu	temu
„	38	„	1,3	„	góry	czyli	i
„	54	„	9	„	„	dolue	dolne
„	64	„	5	„	dołu	materwały	materjały
„	110	„	3	„	„	FeO+O	FeO+O
„	110	„	14	„	góry	ścian	ścian metalicznych
„	137	„	13	„	góry	tężęją	tężeją
„	147	„	2	„	dołu	wynalezcy	wynalazcy
„	198	„	10	„	góry	motaliczny	metaliczny
„	218	„	12	„	„	tłuszczów, skal	tłuszczów, skalę
„	233	„	6	„	dołu	z	w
„	235	„	11	„	„	$C_3 H_5 (C_{16} H_{31} O_2)_3 +$...	$+_3 H_2O =$
„	258	„	16	„	góry	siarczan	siarczany
„	272	„	17	„	„	otrzymywanin	otrzymywania
„	273	„	12	„	dołu	preduktów	produktów
„	331	„	6	„	„	2Zn Cl	$2\ Zn\ Cl_2$
„	348	„	3	„	„	blonnika	błonnika
„	351	„	17	„	„	gąsinnicą	gąsienicę
„	342	„	3	„	„	serycy	serycyny
„	„	„	6	„	„	własłości	własności
„	365	„	4	„	„	sufrantna	safranjna
„	388	„	1	„	„	Neyer	Meyer
„	408	„	12	„	„	$(c_8\ H_{10}\ o_5)$	$(C_6\ H_{10}\ O_5)x$
„	414	„	6	„	„	cukrycą	cukrzycą

Chemik Polski

CZASOPISMO POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM
CHEMII TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ
wychodzi 1 i 15 k. m. w Warszawie.
Redakcja i administracya otwarte w poniedziałki, środy i piątki od 5—7 w.

Przedpłatę
przyjmuje Administracya, wszystkie księgarnie polskie i biura ogłoszeń; wynosi ona rb. 10 rocznie, rb. 5 półrocznie, rb. 2,50 kwartalnie, włącznie z przesyłką pocztową.
Dla szkół i młodzieży ½ ceny.
Adres Redakcyi
Bracka 18 „Urania".
Telefon 77.60.

Cena ogłoszeń:

Za całą stronicę	rb. 10,—
Za pół stronicy	„ 6,—
Za ćwierć stronicy	„ 3,50
Za ⅑ stronicy	„ 2,—

Na 4 i 5 stronicach okładki 25% na 8 50% drożej. Przy ogłoszeniach powtarzanych odpowiednie ustępstwa. Drobne ogłoszenia z zaofiarowaniem pracy po kop. 10 od wiersza petitowego.

Redaktor i Wydawca: **Dr. Bol. Miklaszewski.**